



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ - REITORIA DE PÓS - GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
MESTRADO EM CIENCIA E TECONOLOGIA AMBIENTAL**

TIMÓTEO SILVA FERREIRA

**FERMENTAÇÃO ALCALINA PARA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO E
PRODUÇÃO DE BIOGÁS DE LODO AERÓBIO**

CAMPINA GRANDE - PB

2021

TIMÓTEO SILVA FERREIRA

**FERMENTAÇÃO ALCALINA PARA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO E
PRODUÇÃO DE BIOGÁS DE LODO AERÓBIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA), da Universidade Estadual da Paraíba, como pré requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Linha de pesquisa: Tecnologias de Tratamento de Água e de Resíduos

Orientador: Prof. Dr. José Tavares de Sousa

CAMPINA GRANDE – PB

2021

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

F383f Ferreira, Timóteo Silva.
Fermentação alcalina para recuperação de fósforo e produção de biogás de lodo aeróbio [manuscrito] / Timóteo Silva Ferreira. - 2021.
47 p. : il. colorido.
Digitado.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.
"Orientação : Prof. Dr. José Tavares de Sousa , Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."
1. Ácidos Graxos Voláteis. 2. Economia circular. 3. Fermentação de lodo. I. Título
21. ed. CDD 628.38

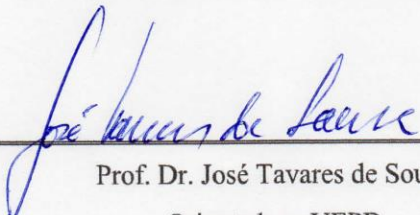
TIMÓTEO SILVA FERREIRA

**FERMENTAÇÃO ALCALINA PARA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO E
PRODUÇÃO DE BIOGÁS DE LODO AERÓBIO**

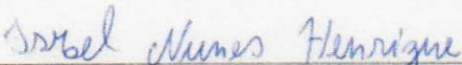
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA), da Universidade Estadual da Paraíba, como pré requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Aprovado em 24 de fevereiro de 2021.

BANCA EXAMINADORA



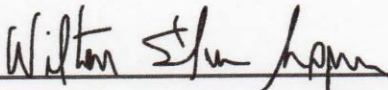
Prof. Dr. José Tavares de Sousa
Orientador - UEPB



Prof. Dr. Israel Nunes Henrique
Examinador Externo - UFOPA

valderi duarte leite

Prof. Dr. Valderi Duarte Leite
Examinador Interno - UEPB



Prof. Dr. Wilton Silva Lopes
Examinador Interno - UEPB

AGRADECIMENTOS

À Deus pela bondade, misericórdia e suficiência dada a mim durante todo esse período, para realização desta etapa importante na minha vida. Por me ensinar mesmo em momentos difíceis que Ele está no controle e que sua vontade é soberana.

À toda minha família por sempre estarem ao meu lado mesmo de longe, sustentando em orações e amor. Em especial ao meu pai Joilson, minha mãe Cláudia e minha irmã Elen.

A todos os amigos e pessoas especiais que conheci em Campina Grande e que de uma forma ou outra, contribuíram para o meu desenvolvimento pessoal e conclusão deste trabalho. Em especial, a Anamaria, Dona Penha, Herbert, Fábria, Dona Beatriz e a grande ajuda da minha querida amiga, Letícia.

Ao professor e orientador José Tavares de Sousa, pela paciência, apoio, compreensão e ensinamentos transmitidos durante todo o percurso acadêmico do mestrado. Por contribuir sobremaneira no meu desenvolvimento profissional e pessoal.

À banca examinadora composta pelos professores Israel Nunes Henrique, Valderi Duarte Leite e Wilton Silva Lopes, por toda disposição e contribuições dadas ao trabalho.

A todos os alunos e colegas que fazem parte do laboratório, que tive a oportunidade de conhecer um pouco, trocar experiências, compartilhar da companhia e momentos de aprendizado. A todos os professores e demais funcionários da EXTRABES.

RESUMO

Com o intuito de recuperar recursos como, fósforo e água de lodos aeróbios, foram submetidos a fermentação alcalina dois tipos de substratos : lodo 1 oriundo de um sistema lodo ativado convencional e lodo 2, lodo de reator sequencial em bateladas (RBS) programado para remoção biológica de fósforo. Em escala de laboratório os lodos foram submetidos a três diferentes condições de tratamento: **A**, controle, fermentação sem adição de álcali; **B** fermentação em condição alcalina de lodo pré-solubilizado e **C** fermentação em condição alcalina de lodo bruto. Os resultados demonstraram que ocorreu solubilização de lodo com substancial redução nas concentrações de SSV de 58% e 60% nos lodos 1 e 2, para o tratamento B, respectivamente. Enquanto que para o tratamento C, 50 e 53%, respectivamente para os lodos 1 e 2. Nas condições de tratamento B e C, também foram observados maiores valores da produção de biogás, cerca de 3,14 e 2,35 vezes superiores ao controle A, respectivamente para as condições de tratamento B e C. Houve aumento nas concentrações de fósforo solúvel com 200 e 397 mg.L⁻¹ na condição de tratamento B e 170 e 383 mg.L⁻¹ na condição de tratamento C, nos lodos 1 e 2, respectivamente. Todos esses valores estão entre 2 e 2,5 vezes superiores a liberação de fosfato observada no tratamento controle A. Esses resultados indicam que a fermentação em condição alcalina pode ser uma via potencial na recuperação de recursos em fontes como o lodo aeróbio de esgoto.

Palavras-chave: Ácidos Graxos Voláteis. Economia circular. Fermentação de lodo.

ABSTRACT

In order to recover resources such as phosphorus and aerobic sludge water, two types of substrates were subjected to alkaline fermentation: sludge 1 from a conventional activated sludge system and sludge 2, sequential batch reactor sludge (RBS) programmed for removal phosphorus. On a laboratory scale, the sludge was subjected to three different treatment conditions: A, control, fermentation without adding alkali; B fermentation in alkaline condition of pre-solubilized sludge and C fermentation in alkaline condition of raw sludge. The results showed that sludge solubilization occurred with a substantial reduction in SSV concentrations of 58% and 60% in sludge 1 and 2, for treatment B, respectively. While for treatment C, 50 and 53%, respectively for sludge 1 and 2. Under treatment conditions B and C, higher values of biogas production were also observed, about 3.14 and 2.35 times higher than the control A, respectively for treatment conditions B and C. There was an increase in the concentrations of soluble phosphorus with 200 and 397 mg.L⁻¹ in treatment condition B and 170 and 383 mg.L⁻¹ in treatment condition C, in sludge 1 and 2, respectively. All of these values are between 2 and 2.5 times higher than the phosphate release observed in the control treatment A. These results indicate that fermentation in alkaline condition can be a potential way to recover resources in sources such as aerobic sewage sludge.

Keywords: Volatile fatty acids. Circular economy. Sludge fermentation.

ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

%	Percentual
°C	Graus Celsius
<	Maior
±	Mais ou menos
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
APHA	American Public Health Association
CO₂	Dióxido de Carbono
CH₄	Gás Metano
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DQOT	Demanda Química de Oxigênio Total
DQOS	Demanda Química de Oxigênio Solúvel
EC	Economia Circular
ETAR	Estação de Tratamento de Águas residuárias
ETE	Estação de tratamento de esgotos
EXTRABES	Estratção de Tratamento Biológico de Esgoto sanitário
HCl	Ácido Clorídrico
H₂	Hidrogênio
NAOH	Hidróxido de Sódio
NH₄⁺	Íon amônio
N₂	Gás Nitrogênio
mL	Mililitro
PO₄³⁻	íon fosfato
PMS	Produtos Microbianos Solúveis
pH	Potencial Hidrogeniônico
RBS	Reator de Batelada Sequencial
SPE	Substâncias Poliméricas Extra Celulares
SST	Sólidos Suspensos totais (mgSST/L)
SSV	Sólidos Suspensos voláteis (mgSST/L)
TRC	Tempo de Retenção celular
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blacket

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	8
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1. Lodo de excesso	10
2.2. Recuperação de recursos.....	12
2.3. Fermentação alcalina	14
2.3.1 Fatores operacionais de influência na produção de AGV durante a fermentação alcalina	19
OBJETIVOS	23
3.1. Objetivo geral.....	23
3.2. Objetivos específicos.....	23
3.MATERIAL E MÉTODOS	24
3.1. Substratos	24
3.2. Inóculo	24
3.3. Experimento de fermentação em batelada.....	24
3.4. Teste de acumulação de biogás.....	26
3.5. Métodos Analíticos	27
4.RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
4.1. Efeito da fermentação na solubilização do lodo.....	29
4.2. Efeito da fermentação sobre carboidratos, proteínas e NH_4^+.....	30
4.3. Liberação de fósforo.....	32
4.4. Teste de acumulação de biogás.....	34
4.5. Balanço de massa	36
5.CONCLUSÃO.....	39
REFERÊNCIAS.....	40

1. INTRODUÇÃO

Nas estações de tratamento de águas residuárias que operam com sistema de lodos ativados, uma quantidade substancial de carbono na forma de lodo é gerado como subproduto resultante do processo de tratamento. Tal resíduo, demanda gerenciamento e tratamento, que resultam em custos totais às estações que podem variar de 50 a 60 % (KROISS, 2004). Todavia, esse resíduo não é mais considerado material a ser desperdiçado, mas matéria prima valiosa para recuperação de recursos, dentro de uma perspectiva da economia circular (GHERGHEL; TEODOSIU; DE GISI, 2019).

Assim, os projetos de engenharia sanitária tem sido concebidos para proporcionar a máxima recuperação dos recursos, como bioenergia, fósforo, biopolímeros, ácidos graxos voláteis (AGV) e água. (CHIMUCA et al., 2020; DE SOUSA et al., 2020; LENG et al., 2020; LIU et al., 2020; SCHAMBECK et al., 2020; TOBIN et al., 2020; ZHANG et al., 2020). Dessa forma, o gerenciamento e a aplicação de tecnologias adequadas podem trazer resultados muito satisfatórios.

No cenário atual de tratamento de lodo aeróbio de descarte, a tecnologia comumente aplicada na estabilização de lodos de esgoto utiliza do processo de digestão anaeróbia, principalmente em estações de tratamento de águas residuárias de médio e grande portes. Isto se dá, devido ao potencial uso do metano para recuperação de energia e redução na emissão de gases de efeito estufa (APPELS et al., 2008). Porém, a solubilização desse material é lenta, fazendo com que o retardo da hidrólise seja um dos principais gargalos dessa tecnologia, requisitando tempos de retenção de sólidos elevados (maior que 30 dias) e eficiência no máximo em torno de 50%. Fato este atribuído a estrutura complexa desse resíduo que o configura como material recalcitrante (NEUMANN et al., 2016; SHENG; YU, 2006; STUCKEY; MCCARTY, 1984).

Para tanto, muitos estudos têm abordado a estratégia de fermentação de lodos, primário ou secundário, e também de resíduos sólidos orgânicos, urbanos ou agrícolas, com controle de pH alcalino visando a recuperação de carbono na forma de AGV, carboidratos e proteínas, bem como nutrientes (BI; LI; HU, 2014; CHEAH et al., 2019; LI et al., 2014; LIN et al., 2017; LIU et al., 2016). Esta fermentação configura-se como um processo monofásico, com capacidade de melhorar simultaneamente a hidrólise do lodo e a produção de ácidos graxos voláteis, melhorando a sua biodegradabilidade (CHEN et al., 2017).

Mais recentemente, têm sido também reportado que a fermentação de lodo aeróbio de excesso, especialmente à pH 10, melhora a taxa da hidrólise e da acidificação (LIU et al., 2018; WANG et al., 2019). Tudo isso, graças ao aumento da atividade de enzimas hidrolíticas e bactérias formadoras de ácido, que promovem, ainda inibição da metanogênese (XIAO et al., 2015; MA et al., 2019). Todos esses indicativos dão base para destacar essa estratégia de fermentação como uma forma bastante eficaz de recuperar recursos e obter produtos a partir do lodo de esgoto (WANG et al., 2016). Além disso, sabe-se que a solubilização de lodo, constatada pela desintegração de flocos e liberação de matéria orgânica solúvel e observado na fermentação alcalina, pode resultar em uma conversão bioquímica mais eficiente com maior produção de biogás (FANG et al., 2014; YUAN, et al., 2019).

Visando ainda uma melhor recuperação de recursos pelo processo de fermentação alcalina, o pré-tratamento de lodo é constantemente associado em série para solubilizá-lo previamente, danificando a estrutura organizada em flocos e liberando material orgânico e nutrientes por diferentes tecnologias de tratamento, por exemplo o termo alcalino, enzimático e ultrassônico (CARRÈRE et al., 2010; GONZALEZ et al., 2018; LIU et al., 2016, 2018, 2019a; YAN et al., 2010). Essencialmente, métodos de redução de lodo por meio de pré-tratamentos também causam a liberação abrangente de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo do lodo (LIU et al 2019). Entretanto, em termos comparativos, o pré-tratamento alcalino tem certo destaque por sua maior simplicidade e facilidade operacional, além de provocar efeito na despolimerização de flocos de lodo, que modifica sua estrutura e acelera a disponibilidade de substratos solúveis utilizados por microrganismos acetogênicos para bioprodução de ácidos graxos voláteis (ZHANG et al., 2016; ZHAO et al., 2018).

Diante disso, este estudo tem por objetivo tratar lodo de excesso de sistemas de lodos ativados em escala de laboratório utilizando reator configurado para fermentação em condição alcalina, comparando o lodo aeróbio descartado com e sem solubilização prévia para obter recuperação de recursos como, nutrientes e biogás, bem como diminuir a concentração de sólidos suspensos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Lodo de excesso

Com aumento das populações e atividades humanas a geração e o lançamento de esgotos cresce proporcionalmente. A maioria das estações de tratamento de águas residuárias existentes foram projetadas com base nos processos de lodos ativados, acompanhadas pela geração decorrente de grandes quantidades de lodos. Este resíduo contém substâncias nocivas como metais pesados, micropoluentes orgânicos e patógenos; e devido a este conteúdo, seu descarte inadequado pode causar graves problemas de poluição ambiental (GIEVERS, et al., 2019).

O termo lodo é utilizado para sólidos que são gerados nos processos de tratamento de águas residuárias. Se gerado em uma etapa de tratamento primário, tem-se o lodo do primário; da mesma forma, se resultante de uma etapa secundária do tratamento, tem-se o lodo secundário (VAN HAANDEL e ALEM SOBRINHO, 2006). Para a formação do lodo primário, aproximadamente 1/3 da DBO₅ é retirada do efluente devido a sedimentação de sólidos em decantadores primários. O lodo secundário é constituído em grande parte por microrganismos vivos e material residual oriundo da própria atividade biológica de degradação da matéria orgânica.

Este último, por sua vez, é um subproduto do sistema dos lodos ativados que possui estrutura de formação diversificada e complexa, com a presença de diversas biomoléculas e células microbianas agrupadas, conferindo maior resistência a degradação biológica (STUCKEY; MCCARTY, 1984).

De maneira geral seu tratamento e disposição final constituem um problema que requer a aplicação de recursos financeiros consideráveis nas estações de tratamento de águas residuárias. Ainda para este resíduo, basicamente três aspectos indesejáveis podem ser atribuídos, como a instabilidade biológica somada a grande concentração de material orgânico, presença de patógenos e a alta concentração de sólidos suspensos (VAN HANDELL E MARAIS, 1999; ANDREOLI et al., 2007). Assim, para o adequado tratamento é imprescindível o conhecimento de sua composição, a qual está relacionada a fatores externos como hábitos e costumes sanitários, densidades populacionais, condições ambientais e climáticas (CASSINI et al., 2003). Nesse sentido, a Tabela 1 apresenta em faixa de valores percentuais os principais componentes do lodo aeróbio de excesso.

Tabela 1- Composição química de lodo secundário aeróbio não tratado.

Parâmetro	Lodo secundário
Sólidos Totais (% de ST)	0,4-1,2
Sólidos voláteis (% de ST)	60-85
Óleos e graxas (% de ST)	5-12
Proteínas (% de ST)	32- 41
Nitrogênio (N, % de ST)	2,4-5
Fósforo (P ₂ O ₅ , % de ST)	2,8-11
Potássio (K ₂ O % de ST)	0,5-0,7
Celulose (% de ST)	-
Sílica (SiO ₂ % de ST)	-
pH	6,5-8,0
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	580-1.100
Ácidos Graxos voláteis (mg HAc/L)	1.100-1.700
Energia contida (KJ/Kg SSV)	19.000-23.000

Fonte: Metcalf e Eddy (2003)

O lodo de esgoto pode ser caracterizado em termos de proteínas, carboidratos, biomassa celular, ácidos húmicos e DNA. Em virtude de diferentes métodos de determinação e fontes afluentes utilizadas, a composição do lodo varia na faixa de 10 a 24 % de biomassa bacteriana; 7 a 19 % de carboidratos; 25 a 62 % de proteínas; 8 a 29 % de substâncias húmicas e < 3,5 % de DNA (valores em porcentagem de sólidos voláteis). Com exceção das substâncias húmicas, os outros substratos podem ser degradados anaerobiamente. Todavia, o lodo de esgoto em sua estrutura organizada e combinada é dificilmente biodegradável em comparação com os componentes individuais (GONZALEZ et al., 2018; FANG et al., 2019).

Sabe-se ainda que o lodo resultante do tratamento biológico de águas residuárias, contém duas estruturas que são dinâmicas, a saber: (PMS) produtos microbianos solúveis e (SPE) substâncias poliméricas extracelulares. Esta última desempenha um papel crucial na formação de agregados e proteção das células microbianas, sendo constituída por polissacarídeos, substâncias húmicas, carboidratos, proteínas e ácidos nucleicos. Possuem capacidade de formar uma rede polimérica com as células microbianas, criando um ambiente propício a adsorção de nutrientes e metais pesados (WANG et al, 2014).

Toda essa estrutura complexa configura-se como material de difícil biodegradação, dificultando a solubilização do material particulado (JIMOH e COWAN, 2017). Essas substâncias podem estar fracamente ligadas (solúveis) ou fortemente ligadas aos flocos. Quando fortemente ligadas, dificultam processos biológicos como a metanogênese (PONTONI et al, 2018). O lodo de esgoto também contém grandes concentrações de nitrogênio e fósforo e pode ser considerado respeitando certos parâmetros de qualidade, como fertilizante. No entanto, também compreende diferentes contaminantes, tanto de natureza inorgânica, como metais pesados, e de natureza orgânica, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, pesticidas, hormônios e produtos farmacêuticos (SIEBIELSKA, et al., 2014). Portanto, é de grande importância realizar o tratamento deste resíduo, porém, com o uso de tecnologias adequadas para a recuperação dos recursos disponíveis.

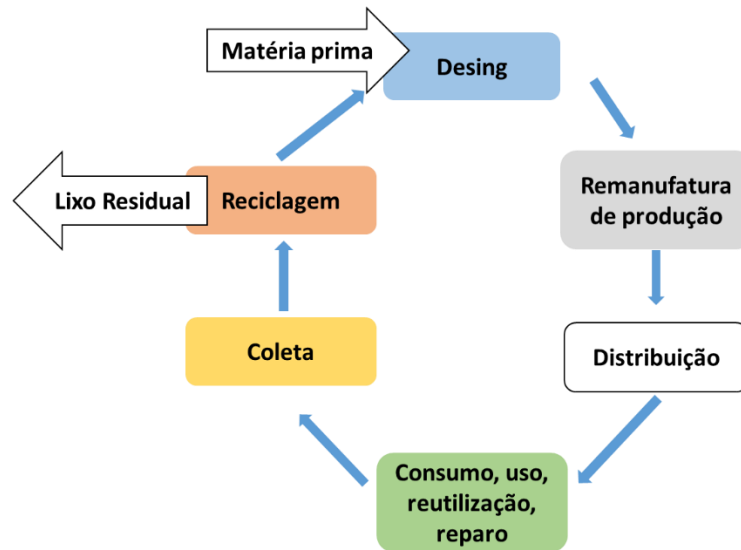
2.2. Recuperação de recursos

O modelo econômico e de exploração dos recursos naturais inalterado pós revolução industrial, tem seguido um padrão de consumo linear o qual ignora a escassez de matérias primas não renováveis (WESTLEY et al., 2011). Conforme esse modelo linear que predomina atualmente, o tratamento de resíduos apenas ocorre quando envolve potenciais riscos ao meio ambiente, enquanto que a recuperar recursos é considerado apenas quando implica benefícios econômicos diretos. No entanto, devido a expansão da população urbana e o esgotamento de recursos que é resultado da acentuada dependência de economias voltadas para exploração de fontes não renováveis, têm-se observado uma geração acentuada de resíduos que vem ultrapassando a capacidade regulatória dos sistemas naturais da terra, ameaçando a estabilidade ambiental (MACARTHUR et al., 2013; ROCKSTRÖM et al., 2009).

Diante disso, um novo modelo econômico tem sido apresentado e estudado voltado para a restauração do meio ambiente. A chamada economia circular (EC), que visa maximizar os benefícios em uma dependência de fontes renováveis de matéria prima, focando na redução da geração de resíduos e na reciclagem. As técnicas de tratamento baseadas na EC envolvem não apenas remoção de contaminantes, mas recuperação de elementos que são valiosos produtos para serem reinseridos no mesmo ou em outro ciclo de produção (MACARTHUR et al., 2013). Esta visão mais holística do aproveitamento de resíduos para recuperação de recursos está incorporada no conceito de economia circular representado na Figura 1. Nota-se conforme ilustrado por GHERGHEL et al., (2019) que existe um processo contínuo e circular, no qual determinada matéria prima é processada, distribuída, consumida, e o material residual derivado

não é apenas tratado e disposto adequadamente, mas há reciclagem promovendo recuperação de energia ou matéria que possa ser novamente inserida no ciclo de produção.

Figura 1 – Conceito de economia circular



Fonte: Adaptado de GHERGHEL et al., (2019)

Esta abordagem é viável dentro do contexto do saneamento, para proporcionar desenvolvimento seguro e sustentável a sociedade (MOYA; SAKRABANI, R; PARKER, 2019). Em estações de tratamento de águas residuárias, por exemplo, um papel importante é desempenhado, como ajuda ao desenvolvimento sustentável das cidades, caracterizado por um futuro em que ocorra um fluxo circular de água, resíduos, materiais e energia, uma vez que estas, não estão sendo percebidas apenas como modelo tradicional para tratamento de águas residuárias e lodo de esgoto, mas também como um meio pelo qual podem ser recuperados recursos. Neste sentido, em futuro próximo, devem se tornar sistemas tecnológicos sustentáveis (NECZAJ e GROSSER, 2018).

De forma básica, a recuperação de material envolve o processamento de subprodutos no mercado altamente valorizado: grânulos, fertilizantes e compostagem. Nesses termos, o lodo de esgoto deve ser considerado reservatório de energia por ser preciosa fonte da qual devem ser obrigatoriamente reciclados matéria orgânica, fósforo, nitrogênio, AGV e proteínas (KACPRZAK et al., 2017). Dadas as suas características este resíduo deve ser considerado como fonte para recuperação de energia e recursos, uma vez que agrega matéria prima e energia semelhantes as fontes não renováveis, e por consequência pode contribuir na redução de impactos ambientais negativos (CAO et al., 2020; FIJALKOWSKI et al., 2017).

Além disso, no tratamento de águas residuárias, bem como em outras unidades industriais priorizando a recuperação e reciclagem de resíduos, é garantido uma melhor eficiência energética, uma vez que benefícios de cunho ambiental e econômico são sempre decorrentes da recuperação de recursos (GUERRA-RODRÍGUEZ et al., 2020). Portanto, a aplicação de lodo obtido do tratamento de águas residuárias se encaixa perfeitamente nos princípios da EC. Como exemplo, muitas estações de tratamento de esgoto em nível industrial tem utilizado para obtenção de produtos finais valiosos princípios da EC. E cada vez mais que se percebe a escassez de matérias primas essa visão tem sido adotada. Isto porque o motor mais importante por trás da economia circular (EC) é a escassez de recursos e esta abordagem vem ganhando atenção como componente do desenvolvimento sustentável (BOLOGNESI et al., 2019).

Portanto, considerando essa visão, a partir do lodo de esgoto a recuperação de recursos como fósforo, metais e AGV tem chamado a atenção dos cientistas nas últimas décadas, devido a ampla aplicação como fonte de carbono para a remoção biológica de nutrientes via desnitrificação heterotrófica ou remoção biológica de fósforo e como recurso de bioenergia baseado no metano ou hidrogênio (PING et al., 2020).

Além da estabilização do lodo decorrente do processo de digestão anaeróbia, esta última alternativa recebe certo destaque, pois a produção de biogás a partir da energia química contida na matéria orgânica é uma das aplicações mais promissoras de recuperação de recursos. Pela transformação bioquímica desse resíduo, uma mistura de metano (50-70%), dióxido de carbono (30-50%) e vestígio de outros gases como nitrogênio e hidrogênio são produzidos (SHEN et al., 2015).

Diante do exposto, e na busca por estratégias mais eficientes e viáveis, pesquisadores têm se debruçado no estudo de diversas estratégias, como a digestão anaeróbia, fermentação alcalina e também ácida para não somente tratar materiais residuais como o lodo aeróbio de excesso, mas proporcionar a devida recuperação de recursos e subprodutos.

2.3. Fermentação alcalina

A digestão anaeróbia é uma tecnologia amplamente utilizada não somente para a redução do volume de esgoto, mas também para recuperação de energia, que também contribui na redução do consumo de combustíveis fósseis (CAO et al., 2013). Nesse processo de decomposição da matéria orgânica na ausência de oxigênio livre pela ação de microrganismos, ocorre degradação biológica em CH_4 e CO_2 , sendo esta uma das técnicas mais antigas para a estabilização de lodos (METCALF e EDDY, 2016).

Em 1977, foi proposto conforme afirma Gurje e Zehnder (1983) um esquema descrevendo a degradação biológica anaeróbia de material orgânico particulado com a participação de diversos grupos de microrganismos que por meio de um processo sintrófico, permitia a divisão de 4 etapas ao longo do processo, sendo elas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.

Inicialmente, na hidrólise, biopolímeros como proteínas, carboidratos e lipídeos são convertidos em monômeros orgânicos que posteriormente podem ser usados por bactérias fermentativas. Neste processo, há a participação de exo-enzimas hidrolíticas secretadas como a lipase, protease e hidrolase, favorecendo o processo de quebra das cadeias carbônicas das macromoléculas em moléculas menores (GURJE e ZEHNDER,1983; VAN HAANDEL e ALEM SOBRINHO, 2006).

A acidificação é a segunda etapa e nela ácidos graxos são produzidos, os quais servem como substrato para os processos seguintes, onde há formação de acetato e metano. Os principais ácidos de cadeia curta formados nesta etapa, são os ácidos, butírico, acético, propiônico e valérico (GURJE e ZEHNDER,1983). E os microrganismos que atuam mais fortemente nesta fase, são conhecidos como bactérias formadoras de ácido, que são constituídos por bactérias acetogênicas e homoacetogênicas (XU et al., 2018).

Diferentemente de outros grupos de bactérias, as bactérias formadoras de ácido possuem a capacidade de absorver orgânicos solúveis como monossacarídeos, aminoácidos e ácidos graxos de cadeia longa, e sob condição anaeróbia armazená-los intracelularmente como piruvatos. Estes por sua vez, são principalmente convertidos em Acetil-CoA para a geração de acetato, caracterizando a terceira etapa do processo de digestão anaeróbia. Em definição bioquímica mais específica de microrganismos acetogênicos, são bactérias que geram ATP (Adenosina trifosfato) e ácido acético por meio da via Acetil-CoA (LIOU e MADSEN, 2008).

Os homoacetogênicos também são produtores de ácido acético, pois usam H_2 para reduzir o CO_2 em ácido acético pela via Acetil-CoA (WANG et al., 2013), sendo o acetato gerado o principal substrato para geração de metano pelas bactérias metanogênicas da etapa seguinte e um dos materiais intermediários importantes para recuperação como produtos de valor agregado durante este processo anaeróbio (ANGENENT et al., 2004; MORGAN-SAGASTUME et al., 2011).

Por fim, sequencialmente, bactérias metanogênicas são capazes de usar o acetato, bem como H_2/CO_2 como substratos para a produção de metano (GURJE e ZEHNDER,1983; HUANG et al., 2018; LENG et al., 2018). Tanto o lodo primário quanto o secundário gerados em uma Estação de Tratamento de esgotos são substratos adequados para a produção de biogás,

que por sua vez, é uma possível fonte energética (SIEGRIST; SALZGEBER; EUGSTER, 2008).

Nesse contexto, para o tratamento do lodo e obtenção de recursos através do processo de digestão anaeróbia da matéria orgânica, sabe-se que em sistemas aeróbios do tipo lodo ativado, o lodo bruto do decantador primário é mais facilmente convertido em metano, por exemplo. Por outro lado, no lodo de excesso oriundo do decantador secundário, que é gerado em maior quantidade, há menos facilidade de conversão.

Isso está associado a estrutura complexa de agregação dos flocos, constituídos por substâncias poliméricas extracelulares que compõem de 1 a 5% da massa seca de lodo e 50% do total de matéria orgânica, que juntamente com substâncias húmicas e ligninas conferem a esse material natureza recalcitrante, bem como, maiores tempos para estabilização e recuperação de subprodutos em sistemas de tratamento de lodo (APPELS et al., 2008; TANG et al., 2020). Este fato, influencia no retardo da hidrólise, considerada a etapa limitante no processo anaeróbio de degradação biológica de lodos, devido as baixas taxas apresentadas, uma vez que, tanto a solubilização de partículas quanto a decomposição biológica de polímeros orgânicos em monômeros, ocorrem lentamente (RUFFINO, et al., 2016; SUN et al., 2016).

Diante disso, e visando acelerar esta etapa e ainda promover a recuperação de recursos na forma de carbono, e nutrientes, como nitrogênio e fósforo e ainda proporcionar maior produção de biogás, muitos estudos têm apresentado a tecnologia da fermentação alcalina como uma alternativa para não só simplesmente reduzir lodo, diminuindo a concentração de sólidos suspensos, mas tão somente, recuperar recursos (LI et al., 2011; ZHOUYING, J.; CHEN, 2010).

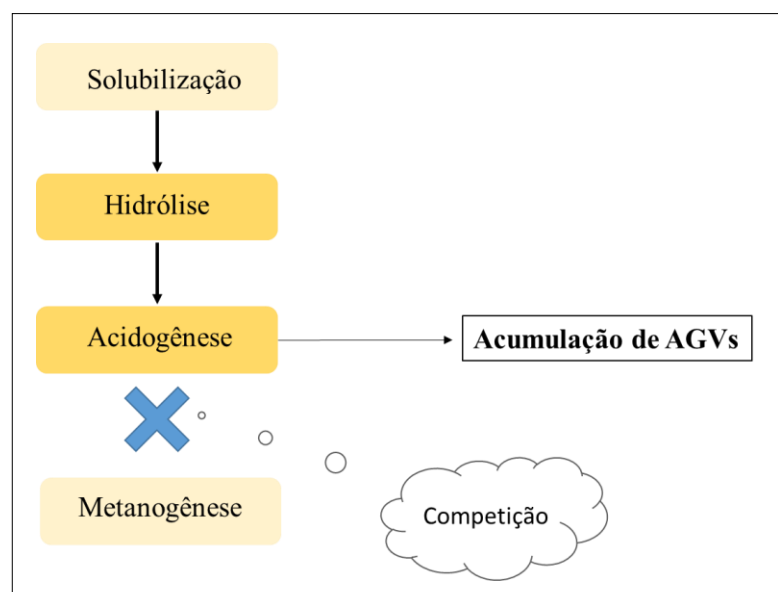
Durante esta fermentação alcalina proposta, a atividade biológica já foi confirmada, uma vez que microrganismos acetogênicos tem metabolismo ativo na fermentação mesmo em condições ácidas e principalmente alcalinas, acompanhado ainda pelo acúmulo de ácidos graxos voláteis (LATIF et al., 2017; LI et al., 2018; CHEAH et al., 2019). Porém, ambientes extremamente ácidos (pH 3) ou alcalinos (pH 12), prejudicam o metabolismo de bactérias formadoras de ácido (LIU et al., 2012).

Essa estratégia de fermentação alcalina de lodo também promove a liberação de grandes quantidades de fósforo e nitrogênio amoniacal no líquido fermentado, sendo portanto, potencialmente possível a recuperação desses nutrientes (CHEN et al., 2007). Além de proteínas e carboidratos solúveis, e AGV que são os principais substratos para a produção de metano (LIU et al., 2018).

A literatura reporta que os principais resultados encontrados referentes aos subprodutos da fermentação alcalina de lodo de esgoto, estão em pH 10 (LI et al., 2011; MA et al., 2019a;

MA et al., 2019b; YUAN, et al., 2006). O papel da elevação do pH na fermentação é explicado por WU et al., (2009) afirmando que o pH é um importante parâmetro de controle da hidrólise e acidificação durante a fermentação do lodo de esgoto e que condições alcalinas promovem o aumento do conteúdo de carboidratos e proteínas solúveis, ao mesmo tempo que afeta negativamente a atividade metanogênica, resultando em produção aumentada de AGV. Isto é benéfico, pois a metanogênese é considerada um processo concorrente a acetogênese, conforme ilustrado na Figura 02, sendo assim, de fato importante a inibição metanogênica para a acumulação de AGV e H₂ (WAINAINA et al., 2019).

Figura 2 – Processo de digestão anaeróbia com inibição metanogênica



Em relação a competição pelos substratos formados, representada na Figura 2 quando se objetiva de fato acumular AGV e não permitir a produção de metano, a fermentação alcalina provou ser aplicação com resultado satisfatório, uma vez que, como confirmado por Wang et al., (2017) por meio de modelo matemático desenvolvido para descrever a dinâmica dos produtos da fermentação, em sistema de controle de pH alcalino a via da metanogênese acetoclástica era mais severamente inibida que a via hidrogenotrófica .

Fato também verificado por Yuan et al., (2006) que observaram aumento no rendimento de AGV e não detectaram gás metano durante todo o período do experimento, durante a fermentação de lodo em pH 10 e tempo de retenção celular de 20 dias.

O aumento do pH durante o processo fermentativo na matriz dos substratos pode ser realizado pela adição de álcalis como Ca (OH)₂ e NaOH, utilizados de forma unitária combinados (SU et al., 2013). Essas espécies químicas, desempenham duas funções na

fermentação alcalina. Uma é protagonizada pelo radical (OH) na dissolução e desintegração dos flocos de lodo e danos a parede celular bacteriana; a outra parte é relacionada a influência dos íons metálicos na determinação da estrutura dos flocos e perfil dos AGV acumulados (SU et al., 2013; LI et al., 2017).

Nessa perspectiva, a fermentação alcalina demonstra ser alternativa promissora para melhorar a produção de AGV ao aprimorar a solubilização e hidrólise, bem como inibir o consumo subsequente de AGV por microrganismos metanogênicos, possibilitando a recuperação de carbono, nutrientes e metano a partir do lodo de esgoto fermentado (LU et al., 2019). A Tabela 2 lista algumas referências da aplicação da fermentação alcalina em diferentes lodos, para a obtenção de AGV.

Tabela 2- Revisão de literatura de condições de fermentação alcalina.

Referência	Condições de tratamento	Rendimento
Yuan et al., (2006)	pH 4-11 (8 dias)	256,21 mg DQO.g SSV ⁻¹
	pH 10 (72 h)	
Yan et al., (2010)	Lodo secundário pré-tratado (ultrassônico KHz po 10 min, 1kw/L)	3109,8 mg DQO.L ⁻¹
MA et al., (2016)	pH 7- 10 (10 dias)	235 mg DQO.g SSV ⁻¹
Li et al., (2017)	pH 10 (36 dias)	327 mg DQO.g SSV ⁻¹
Li et al., (2017)	pH 5-12 (10 dias) Lodo primário	3000-3500 mg DQO.L ⁻¹
	pH 10 (102 dias)	
LIU et al., (2018)	Lodo secundário pré-tratado (pH 12+70°C por 2h)	261 mg DQO. g SSV ⁻¹
	pH 10 (30 dias)	
Yu et al., (2018)	Lodo secundário pré- tratamento (pH 12 70°C por 2h)	7,91 g AGV.L ⁻¹

DA ROS et al., (2020)	pH 9 (6 dias) Lodo primário	521 mg DQO.g SSV ⁻¹
YE et al., (2020)	pH 10 (4,5 dias)	308 mg DQO.g SSV ⁻¹

Uma outra abordagem da fermentação em condição alcalina vem sendo apresentada na literatura, denominada fermentação de pH gradual, buscando melhorar ainda mais o rendimento de ácidos graxos voláteis. Consiste em iniciar a fermentação em pH mais elevado para maximizar a solubilização, como 11 unidades de pH, e após certo período diminuí-lo a 9 unidades de pH, por exemplo, dividindo assim o tempo de fermentação em duas fases (ZHAO et al., 2018). O uso dessa estratégia tem permitido estabelecer sinergias entre processo químico e biológico, alternância da diversidade bacteriana e potencialização da produção de ácidos graxos voláteis (WANG et al., 2019).

Alguns autores já têm tratado do uso da fermentação alcalina de lodo em estações de escala real e piloto de esgoto, visando o uso dos AGV acumulados como fonte adicional de carbono para melhorar a remoção biológica de nutrientes e diminuir a produção de lodo de excesso (Li et al., 2011; LIU et al., 2018).

Por se tratar de um processo bioquímico, o conhecimento e controle dos parâmetros operacionais que podem exercer influência durante a fermentação devem receber atenção especial.

2.3.1 Fatores operacionais de influência na produção de AGV durante a fermentação alcalina

Para que se tenha resultados positivos na recuperação de recursos do lodo, como AGV principalmente, por meio da fermentação alcalina, muitos fatores operacionais como pH, substrato, Tempo de detenção hidráulica (TDH), Temperatura, exercem influência na produção de AGV, tanto em termos de rendimento, quanto na distribuição relativa entre os diferentes produtos e portanto, devem ser considerados (STRAZZERA et al., 2018).

O efeito do pH

O pH é um importante fator de influência na hidrólise e acidificação durante a fermentação de lodos de esgoto. Durante o processo fermentativo com a elevação do pH, é esperado também que ocorra aumento das frações solúveis de proteínas e carboidratos (WU et

al., 2009). O efeito gerado pela elevação do pH no ambiente afeta as vias metabólicas das bactérias e a atuação de enzimas envolvidas no processo fermentativo, com observada redução na atividade hidrolítica (MASPOLIM et al., 2015). O efeito é predominantemente percebido na população e riqueza de espécies bacterianas, todavia, em um sistema de digestão anaeróbia alcalino em que embora ocorra menor diversidade bacteriana, mantém-se maior uma riqueza de microrganismos funcionais. Por consequência, é acelerado a solubilização do material orgânico particulado (LIU et al., 2019b).

Em um processo fermentativo sem controle de pH, conforme há a formação de ácidos, o pH pode diminuir prejudicando a atividade de microrganismos metanogênicos seguidamente. Porém, esta situação pode ser evitada, ao se manter o processo fermentativo controlado dentro de um certo intervalo de valores (6,5-7,5) (YUAN et al., 2006; YUAN et al., 2019).

Quando se objetiva beneficiar a produção de AGV, valores ótimos estão na faixa de 5,5 a 11 unidades de pH. Todavia, dependendo do substrato a ser fermentado, faixas diferentes e específicas podem ser encontradas. Por exemplo, para lodos de esgoto, os valores ótimos estão na faixa de 8 a 11. Isso ocorre porque condições alcalinas possibilitam melhor solubilização e hidrólise por meio da ionização de grupos carregados, das substâncias poliméricas extracelulares (NIELSEN e JAHN, 1999). Esse efeito é similar ao pré-tratamento químico alcalino. Essa condição alcalina não é propícia a efetiva metanogênese, impedindo que os AGV gerados sejam consumidos para formação de metano (ZHANG; CHEN; ZHOU, 2009).

Em testes de fermentação em batelada usando resíduos orgânicos de uma cantina universitária, revelou-se que em uma faixa de pH ácida (4-6) houve melhora na produção de AGVs. No entanto, a maior produção foi obtida em pH 9, condição mais alcalina, resultando em maior produção de ácido acético (CHEA et al., 2019).

Além de alterar a taxa de produção de ácidos, o pH influencia também a composição como reflexo da mudança na diversidade microbiana na fermentação (LEE et al., 2014). Tratando lodo primário em fermentador de escala piloto, Da Ros et al., (2020) encontraram em pH 9 maior rendimento de AGV, com cerca de 521 mgDQO. gSSV⁻¹ e desse total, 51% era composto de ácido propiônico. Já Li et al., (2017) investigaram a produção de ácidos graxos voláteis a partir da fermentação de lodo em pH 10, e tempo de retenção de 10 dias. Durante todo o experimento o ácido acético representou substancialmente a maior parte dos AGV.

O efeito da Temperatura

Juntamente com o pH a temperatura é parâmetro importante durante a fermentação devido ao envolvimento direto tanto no crescimento quanto no metabolismo microbiano. Todo táxon microbiano possui uma faixa ideal de temperatura para sua replicação, conseqüentemente uma mudança na temperatura de trabalho pode alterar a estrutura e consórcio microbiano envolvido no processo fermentativo (STRAZZERA et al., 2018).

É relatado que a temperatura pode afetar o processo fermentativo, e a hidrólise de lodos de esgoto (JIANG et al., 2013). Bactérias hidrolíticas e acidogênicas são altamente adaptáveis a diferentes condições térmicas. Apresentam atividade em baixas temperaturas (10-30°C), médias (30-40°C) e altas temperaturas (50-60°C). Altas temperaturas são mais favoráveis a solubilização de matéria orgânica e formação de AGV durante hidrólise e acidogênese. No entanto, é importante destacar que o substrato a ser fermentado deve ser considerado, visando definir a temperatura ótima e que proporcione maior eficiência no processo (LIU et al., 2018).

Ahn e Speece (2006), verificaram no tratamento de lodo primário com pH e temperaturas variáveis os melhores resultados a pH 9 e temperatura de 55° C. Os efeitos da temperatura na fermentação alcalina foram examinados em fermentadores semi contínuos com Ca (OH)₂ como álcali e foi obtido rendimento de AGV maior a 35°C do que se comparado a 55°C (LI et al., 2014).

Como os demais parâmetros operacionais, a temperatura não somente afeta a eficiência de produção de ácidos como também a composição (SONG et al., 2015). Temperaturas de 35°C e 45° C foram consideradas ideais na fermentação de lodo de esgoto para produção de acetato e propionato, respectivamente. Por outro lado, em temperatura de 55°C o principal produto encontrado foi o ácido butirato (JIANG et al., 2013).

O efeito do substrato

Diferentes substratos são testados e submetidos a fermentação para produção de ácidos graxos voláteis, dos quais pode-se citar lodos, lodo primário (LI et al., 2017), lodo secundário (GRACIA et al., 2020) resíduos orgânicos urbanos (MORRETO et al., 2019) e resíduos agrícolas.

Alguns autores afirmam que substratos com alto teor de sólidos podem liberar muito nitrogênio amoniacal, provocando inibição e diminuição na produção de ácidos ou formaria estrutura bacteriana que caminhará em direção da reação sintrófica de acetato. Por outro lado, substratos muito ricos em proteínas podem resultar na pouca geração final de propionato (FENG et al., 2009; ZHAO et al., 2017).

Alguns estudos indicam que certas populações de filos bacterianos variam aparentemente com o aumento da carga orgânica (SUN et al., 2019). A maioria das pesquisas utilizadas para controlar a concentração do substrato visando aumentar a produção de ácidos graxos voláteis é baseado no fato de microrganismos acetogênicos tem crescimento mais rápido que microrganismos metanogênicos (LI et al., 2017).

O efeito do TDH e TRC (Tempos de detenção hidráulica e retenção de Retenção Celular)

Não diferente dos demais parâmetros, o tempo e controle do substrato no interior dos sistemas de fermentação pode alterar a composição predominante dos ácidos graxos voláteis. O aumento do Tempo de detenção hidráulica de 20 h para 95 h produziu mais ácido propiônico e inibiu a produção do ácido butírico (SHEN et al., 2015). Outros estudos afirmam que o tempo de permanência do substrato líquido não tem efeito significativo sobre a eficiência de acidificação (FANG e YU, 2002).

O tempo de permanência do substrato no reator deve ser estudado por ser influenciado por outros fatores condicionados na fermentação, e as características do substrato. Quando se atinge um rendimento máximo, a tendência é a diminuição da produção por conta da redução de sólidos suspensos voláteis (CAVINATO, et al., 2017). Verificou-se que tempos de detenção baixos a concentração de AGV aumentou, indicando a ausência de significativa da biomassa metanogênica (WEI et al., 2017).

Do ponto de vista da engenharia é importante ressaltar que tempos elevados de retenção do substrato a ser tratado, demanda maior de estrutura de construção civil e área maiores são requeridos, caracterizando aspectos negativos para a aplicação prática (LIU et al., 2018).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Aplicar fermentação alcalina em lodo aeróbio de excesso, para obter recuperação de recursos como: fósforo, metano e água, bem como, diminuir a concentração de sólidos suspensos voláteis.

3.2. Objetivos específicos

- Estudar o efeito da solubilização alcalina na liberação de recursos e minimização de sólidos suspensos voláteis;
- Verificar e investigar o efeito da pré-solubilização de lodo no aumento da produção de biogás;
- Investigar durante a fermentação em controle de pH alcalino, a diminuição de nitrogênio amoniacal e aumento de fosfato no sobrenadante dos lodos fermentados

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Substratos

Foram utilizados dois tipos de lodos aeróbios de excesso como substrato da fermentação para comparar e identificar os produtos finais, sendo um proveniente de descarte de sistema de lodo ativado convencional com tempo de retenção celular (TRC) de 12 dias, e o outro de um reator sequencial em batelada (RBS), configurado para remoção biológica de fósforo com tempo de retenção celular de 5 dias. Ambos em funcionamento na Estação de Tratamento Biológico de esgoto sanitário (EXTRABES). Os dois reatores foram alimentados com esgoto sanitário municipal proveniente do interceptor leste da cidade de Campina Grande – PB. Os dois tipos de lodo eram coletados separadamente, e durante sete dias eram concentrados vários descartes em temperatura ambiente. Após sedimentação dos sólidos a fração sobrenadante era descartada para elevar a concentração dos sólidos que depois eram armazenados a 4°C.

4.2. Inóculo

Lodo anaeróbio de um reator (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) UASB, também operado na EXTRABES e alimentado por esgoto municipal, foi usado como inóculo da fermentação, com concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) de $30,65 \pm 3,2 \text{ g.L}^{-1}$. Após a obtenção deste lodo anaeróbio, foi realizado um procedimento de adaptação do inóculo visando proporcionar predominância de bactérias acidogênicas. O procedimento se deu pela inserção no lodo de acetato de sódio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$) e sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) pré-diluídos até que o pH estivesse em $4,5 \pm 0,2$ e teoricamente houvesse predominância de bactérias acidogênicas, afim de favorecer o desempenho do processo fermentativo.

4.3. Experimento de fermentação em batelada

Os lodos submetidos ao experimento foram classificados como:

- lodo 1, oriundo do reator de lodo ativado convencional;
- lodo 2, oriundo do RBS.

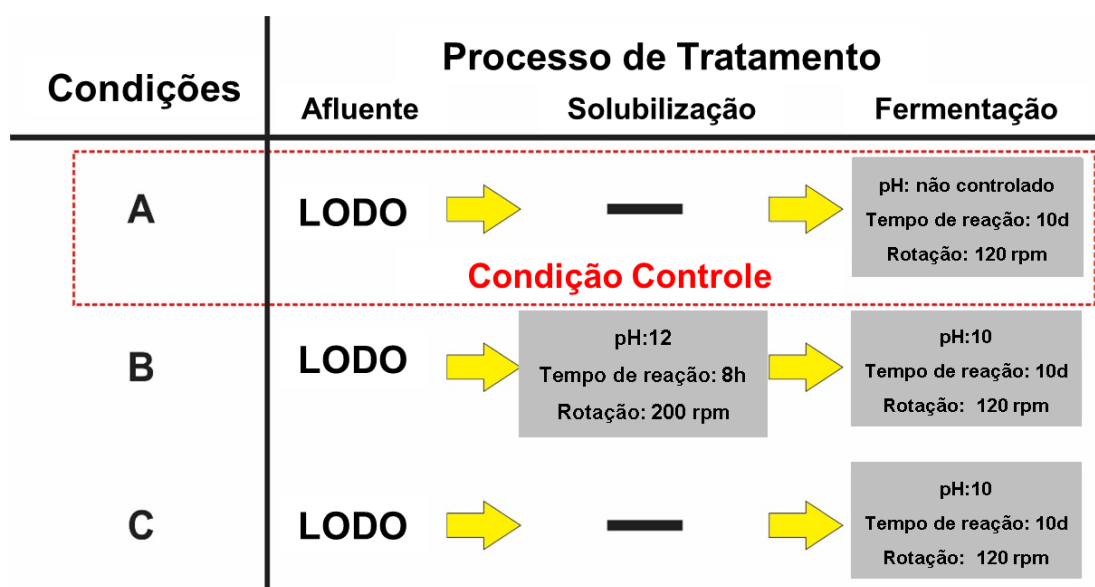
Conforme Figura 3, cada lodo foi submetido a três diferentes condições de tratamento: A, B e C. A condição A foi considerada como controle, na qual o pH não foi ajustado ao longo do experimento. Nas condições B e C o pH foi ajustado em 10, e a cada 24 horas era reajustado

para manter o mesmo valor de pH. No entanto, a diferença de ambos foi apenas um pré-tratamento alcalino que foi realizado somente na condição B para pré-solubilizar o lodo. Esse pré-tratamento foi desenvolvido em pH 12 durante 8 horas (SOUSA, 2019) sob agitação constante de 200 rpm com uma haste magnética e em temperatura ambiente (23–27 °C). Para elevação e manutenção do pH durante a fermentação foi adicionado hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 8 mol.L⁻¹ (MA et al., 2019a). Enquanto que o ácido clorídrico (HCl) a 8 mol.L⁻¹ foi o acidificante em todo o experimento.

Os ensaios de fermentação foram realizados simultaneamente em 9 reatores, sendo eles frascos Erlenmeyers de 1000 ml com volume útil de 600 ml, operados em sistema aberto. Em cada reator foi adicionado 500 ml de lodo aeróbio como substrato e 100 ml de inóculo. Os nove reatores foram mantidos sob agitação constante de 120 rpm durante 10 dias. Três reatores correspondaram à condição A, três à B, e três à condição C.

Ainda operando na temperatura ambiente e monitorada por termômetro digital, os tempos de reação investigados foram 72, 144, e 240 horas, e o instante 0h foi o ponto de partida. As amostras coletadas nos tempos 72 e 144 h destinadas as análises físico-químicas, foram de 30 ml, projetadas para não excederem 10% do volume útil.

Figura 3 – Esquema dos tratamentos de fermentação alcalina aplicados



O rendimento da solubilização foi calculado conforme a expressão (1) a seguir:

$$\text{Rendimento de solubilização: } \frac{DQOS_{final} - DQOS_{inicial}}{DQOT} \times 100\% \quad (1)$$

Onde $DQOS_{inicial}$ é a demanda química de oxigênio solúvel afluente (mg/L). $DQOS_{final}$, a fração efluente ao sistema. $DQOT$ é a demanda química de oxigênio total.

A liberação de fósforo no meio líquido após a fermentação foi verificada por meio da expressão (2) a seguir:

$$\text{Liberação de fósforo: } \frac{P-PO_4^{3-}{}_{final} - P-PO_4^{3-}{}_{inicial}}{\text{Fósforo Total}} \quad (2)$$

Onde $P-PO_4^{3-}{}_{inicial}$ é a fração de fosfato afluente e $P-PO_4^{3-}{}_{final}$ a fração efluente ao sistema.

4.4. Teste de acumulação de biogás

Os substratos submetidos as três diferentes condições de fermentação após o período de 10 dias, foram submetidos ao teste acumulativo da produção de biogás. O teste foi realizado conforme modelo de Gompertz modificado Lay et al., (1999) e Elbeshbishy e Nakhla (2012). A temperatura de incubação foi de 35°C, com a proporção 1:2 de substrato/inóculo, mantendo a relação alimento microrganismo de 0,5. A mistura (substrato + inóculo) foi mantida sob agitação em mesa agitadora (N Brunswick Scientific, mod G33) durante todo o período de incubação.

A quantificação do biogás gerado foi realizada por meio de um sistema automatizado desenvolvido no próprio laboratório (ALBURQUERQUE, 2017). Sensores do tipo (MPX5700AP) quantificaram o acúmulo de pressão no interior dos reatores, sistematicamente. Os dados foram armazenados em um software por meio de uma placa arduino onde gerado um banco de dados a partir do registro a cada 5 min da pressão interna dos reatores e medindo - se a pressão média diária acumulada. O teste foi finalizado quando a pressão interna se manteve constante.

A produção acumulativa de biometano experimental foi calculada, e para melhorar a discussão, o modelo de Gompertz modificado foi utilizado, conforme equação (1) (JIUNN-JYI; YU-YOU; NOIKE, 1997).

$$: M = P \times \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_m e}{P} \times (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (1)$$

Onde M é a produção acumulativa de metano (mL), P é a produção máxima de metano (mL), R_m corresponde a taxa de produção inicial de metano ($mL \cdot h^{-1}$), λ é a fase lage (h), t o tempo de acumulação (h), e por fim, $e = \exp(1) = 2,718$. O balanço de massa foi calculado para obter o percentual de metano no biogás gerado, conforme equação (2).

$$DQO (\%) = \frac{DQO_{\text{final}} + DQO_{\text{CH}_4}}{DQO_{\text{inicial}}} * 100 \quad (2)$$

Onde DQO_{final} representa a DQO total ao final do experimento; DQO_{CH_4} é a DQO do metano acumulado produzido com base em $0,35 \text{ CH}_4/\text{gDQO}$ e DQO_{inicial} é a DQO total inicial.

4.5.Métodos Analíticos

Para caracterização dos lodos antes e após o experimento, os parâmetros de sólidos e suas frações, DQO Total, N-NH_4^+ e Fósforo Total do lodo seguiram as determinações da (APHA, 2012). Para determinação de DQO solúvel e fósforo solúvel, antes da realização das análises, as amostras de lodo foram centrifugadas a 12 000 rpm por 15 min e o sobrenadante foi utilizado. Para estabelecer as concentrações de carboidratos e proteínas solúveis, as amostras ainda foram filtradas em papel filtro de fibra de vidro de $0,45\mu\text{m}$. Na determinação das concentrações de carboidratos e proteínas, os métodos de Dubois et al., (1956) e Lowry (mod. By Frolund et al., 1995), respectivamente, foram utilizados. A Tabela 3, apresenta com referências, as metodologias utilizadas nas análises dos lodos estudados em cada parâmetro.

Tabela 3 – Análises realizadas na caracterização dos lodos estudados.

Parâmetros	Método	Referência
pH	Potenciômetro	4500/APHA (2012)
Sólidos e suas frações	Gravimétrico	2540G/APHA (2002)
Demanda química de oxigênio Total (gDQO.L^{-1})	Titulométrico – Refluxação Fechada	5520C/APHA (2012)
Demanda química de oxigênio Solúvel ($\text{gDQO}_s.\text{L}^{-1}$)	Titulométrico – Refluxação Fechada	5520C/APHA (2012)
Carboidratos Solúveis (mg.L^{-1})	-	Dubois et al., (1956)
Proteínas Solúveis (mg.L^{-1})	Lowry-Folin	Mod by Frolund et al., (1995)
Nitrogênio Amoniacal ($\text{mgN-NH}_4^+.\text{L}^{-1}$)	Destilação	4500-N.B
$\text{mg P-PO}_4^{3-}.\text{L}^{-1}$	Colormétrico	4500-PD/APHA (2012)
Fósforo Total (mg.L^{-1})	Ácidos ascorbico	4500-PE/APHA (2012)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização dos dois lodos utilizados como substrato da fermentação foi realizada conforme os parâmetros estabelecidos na Tabela 4. Observam-se alguns fatores que influenciam diretamente o percentual de recuperação de carbono e, conseqüentemente, de biogás, bem como as concentrações de nitrogênio e fósforo que acompanharam as relativas e maiores concentrações de sólidos nos respectivos lodos.

Tabela 4 – Caracterização de lodos de excesso utilizados no processo de fermentação.

Parâmetross	Lodo 01	Lodo 02
pH	7,5 ± 0,1	7,5 ± 0,2
Sólidos suspensos Totais (gSST.L ⁻¹)	35 ± 0,9	48 ± 1,3
Sólidos suspensos Voláteis (gSSV.L ⁻¹)	24 ± 0,2	30 ± 0,2
Relação SSV/SST (-)	0,7	0,6
Demanda química de oxigênio Total (gDQO.L ⁻¹)	32 ± 3	42 ± 3
Demanda química de oxigênio solúvel (gDQO _s .L ⁻¹)	0,25 ± 0,03	0,41 ± 0,04
Carboidratos Solúveis (mg.L ⁻¹)	26 ± 3,0	32 ± 3,5
Proteínas Solúveis (mg.L ⁻¹)	80 ± 10	102 ± 14
Nitrogênio Amoniacal (mgN-NH ₄ ⁺ . L ⁻¹)	192 ± 3,4	285 ± 5,3
mg P-PO ₄ ³⁻ .L ⁻¹	23 ± 1,4	44 ± 3,0
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	314 ± 5,6	450 ± 6,2

Quanto a relação SSV/SST, observa-se na Tabela 4 que foi menor para o lodo 2. Essa constatação indica a presença de material inorgânico na forma de polifosfato, dado a presença de organismos acumuladores de fósforo no lodo, oriundo do do reator sequencial em bateladas programado para remoção biológica de fósforo. (HENRIQUE et al., 2010; SANTOS, 2014).

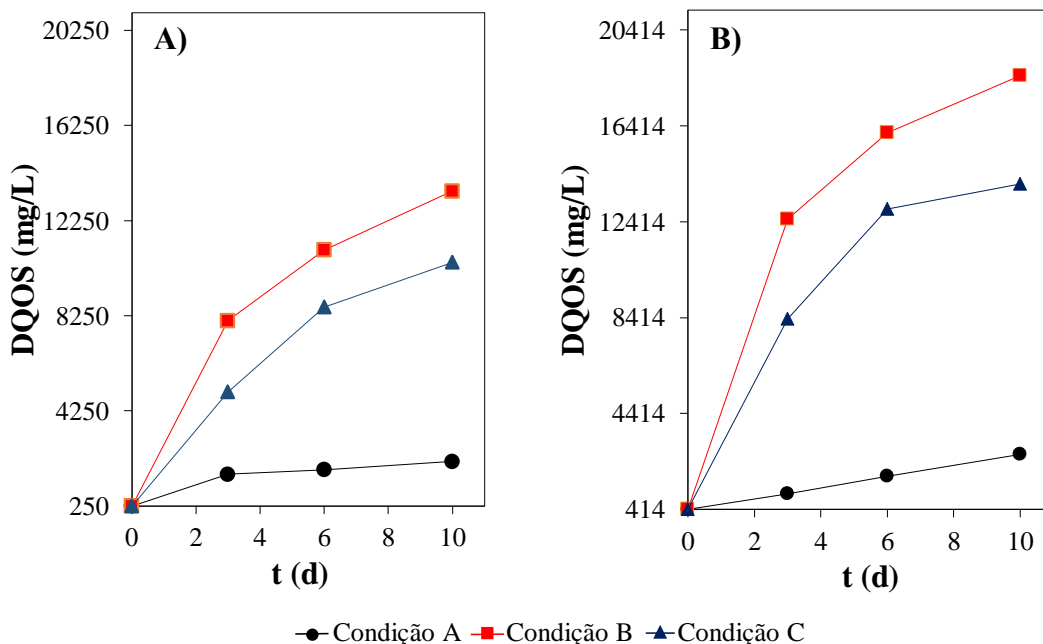
Por outro lado, foi encontrado uma maior concentração de fósforo solúvel no lodo 2. Atribuiu-se este fator ao tempo de acumulação de sólidos em que ambos os lodos foram submetidos, em ambiente anaeróbio, até atingirem as respectivas concentrações de 35 e 48 g.L⁻¹ de SST, conforme Tabela 1.O fato é que, em condições anaeróbias, as bactérias não acumuladoras de fósforo produzem AGV que são absorvidos pela bactérias acumuladoras de fósforo. Logo, a grande fração de material inorgânico na forma de polifosfato nos organismos poli-P, é transformada em fosfato e passa para a fase líquida (VAN HAADEL e VAN DER LUBBE, 2012).

5.1.Efeito da fermentação na solubilização do lodo

O aumento da fração solúvel foi avaliado para indicar a solubilização do lodo após o processo de fermentação. O perfil da DQOS, ao longo do tempo em condição de tratamento, é representado para o lodo 1 Figura 4A e lodo 2 Figura 4B.

O valor inicial da DQO solúvel do substrato referente ao lodo 1 foi de 250 ± 35 mg/L. No lodo 2 o valor inicial foi de 414 mg/L. Após a fermentação os valores finais referentes ao lodo 1 foram 2130, 17500 e 12500 mg/L nos tratamentos A, B e C, respectivamente. No lodo 2, os valores finais foram 2700, 23500 e 16134 mg/L, também nos tratamentos A, B e C, respectivamente. Estes resultados representaram o rendimento de solubilização de lodo na forma de DQO solúvel de 5,9%, 41,5% e 32% no lodo 1 e 5,4%, 43% e 32,3 %, nos tratamentos A, B e C, respectivamente, no lodo 2. Isso corresponde a 8,5; 70 e 50 vezes o valor da DQO solúvel inicial no lodo 1, respectivamente nos tratamentos A, B e C. No lodo1 esses valores foram 6,5; 56 e 39 vezes superiores ao valor da DQO solúvel inicial nos tratamentos A, B e C, respectivamente.

Figura 4 – Efeito da fermentação no aumento da DQOS.



a) - Concentrações de DQOS - Lodo 1; b) - Concentrações de DQOS - Lodo 2.

A fermentação alcalina promove desintegração dos flocos de lodo, impulsionando o processo de hidrólise e fornecendo alta concentração de DQOS, o que pode ser observado na condição de tratamento C para ambos os lodos. O processo de fermentação sem condição alcalina (A), aumentou a DQOS atingindo um fator 5,5.-7,5, muito limitado quando comparado com o fator alcançado pela fermentação alcalina (C) de 32 - 42 vezes a DQOS afluente. Além disso, a condição alcalina limita a metanogênese contribuindo conseqüentemente na geração de AGV (MA et al., 2016).

Esta inibição da metanogênese e o aumento de AGV, são constantemente reportados na literatura para a fermentação de lodo em condição alcalina, como investigado por Li et al., (2017) onde, em 36 dias de retenção celular, foi atingido uma solubilização de 57% e o aumento de AGV de 162 a 4527 mgDQO.L⁻¹ na fase inicial de 0-8 dias. Ao tratar o mesmo tipo de substrato, e com TRC de 2,5 dias, Gao et al., (2011) alcançaram eficiência de solubilização de 38% e aumento de AGV de 16,1 ± 10,2 para 1248,6 mgDQO.L⁻¹.

A fermentação alcalina previamente tratada (condição B), atingiu o fator mais alto de 43 – 53 vezes, comparando todas as condições de tratamento. A condição fortemente alcalina promove a ruptura dos flocos de lodo, danifica as paredes e membranas celulares, bem como libera e solubiliza substâncias poliméricas extra celulares (SPE) (GUO; LIU; XIAO, 2014; LI et al., 2012; XU et al., 2018). Devido a isso, destaca-se também que o pré-tratamento alcalino exerce influência não somente na solubilização da matéria orgânica, mas também na biodegradabilidade do material solubilizado. A relação DBO₂₀/DQO pode ser reduzida em pré-tratamentos com valores de pH a partir de 10 (WONGLERTARAK e WICHITSATHIAN, 2014). Portanto, essas maiores concentrações de DQOS, para ambos os lodos, foram alcançadas devido ao processo de pré-tratamento associado a fermentação alcalina. Assim, visando a solubilização do lodo e a produção de AGV, a fermentação alcalina precedida pelo pré-tratamento alcalino em pH 12 é recomendada neste trabalho. Todavia, deve-se ressaltar que a viabilidade econômica de cada ETE deve ser estudada (LIU et al., 2019a).

5.2.Efeito da fermentação sobre carboidratos, proteínas e NH₄⁺

Na Tabela 4 estão presentes os valores médios das concentrações de carboidratos, proteínas e nitrogênio amoniacal na fração solúvel para ambos os lodos, antes e após o conjunto de três processos de tratamento. Em relação à análise de proteínas e carboidratos, os aumentos de proteínas nas frações solúveis foram 538 mg.L⁻¹, 2166 mg.L⁻¹ e 1256 mg.L⁻¹ para lodo 1, e 380 mg.L⁻¹, 1652 mg.L⁻¹ e 955 mg.L⁻¹ para lodo 2; e os aumentos de carboidratos foram 161

mg.L⁻¹, 934 mg.L⁻¹ e 390 mg.L⁻¹ para lodo 1, e 118 mg.L⁻¹, 730 mg.L⁻¹ e 296 mg.L⁻¹ para lodo 2, respectivamente, para as condições A, B e C.

O aumento das concentrações na fração solúvel de proteínas e carboidratos é explicado como consequência da dissociação de ácidos e substâncias poliméricas (FLEMMING; WINGENDER, 2010; SHENG; YU; LI, 2010). As condições alcalinas são favoráveis a solubilização desses substratos, os quais também são os principais constituintes da matriz orgânica do lodo (LI et al., 2017).

Substratos orgânicos, como carboidratos e proteínas solúveis, podem ter variação nas concentrações ao longo do período de fermentação, e não necessariamente acompanham a curva de solubilização crescente verificada por meio do aumento da DQO solúvel (SU et al., 2013). Nesse sentido, como a fermentação em condição alcalina controlada em pH 10 é um processo sinérgico, no qual há tanto solubilização química como degradação biológica de substratos orgânicos, essa variação nas concentrações de proteínas e carboidratos pode ser encontrada quando a taxa de solubilização excede a de degradação biológica pelas bactérias acidogênicas (CHEN et al., 2004; WU et al., 2009; WANG et al., 2017). Isso poderia ser mais facilmente observado se houvesse a determinação pontual de proteínas e carboidratos solúveis em todos os dias de fermentação dos lodos.

Tabela 4 – Efeito da fermentação sobre as concentrações de nitrogênio amoniacal, proteínas e carboidratos solúveis.

Parâmetros		Carboidratos (mg.L ⁻¹)	Proteínas (mg.L ⁻¹)	Nitrogênio Amoniacal (mgN-NH ₄ ⁺ .L ⁻¹)
Condições				
Lodo 1	Afluente	26 ± 3,0	80 ± 10,2	192 ± 22
	Efluente A	187 ± 19	618 ± 25	556 ± 28
	Efluente B	960 ± 30	2246 ± 32	115 ± 12
	Efluente C	416 ± 21	1336 ± 17	131 ± 16
Lodo 2	Afluente	32 ± 3.5	102 ± 14.2	285 ± 31
	Efluente A	150 ± 11	482 ± 38	614 ± 29
	Efluente B	762 ± 13	1754 ± 20	94 ± 14
	Efluente C	328 ± 12	1057 ± 16	210 ± 21

As maiores quantidades liberadas de carboidratos e proteínas solúveis estão em primeiro lugar, associadas as condições em que houve solubilização química e fermentação alcalina, e somente a fermentação alcalina, condições B e C, respectivamente. Esse comportamento após

pré-tratamento alcalino ou fermentação alcalina de aumento de substratos solúveis na forma de carboidratos e proteínas solúveis, está de acordo com (LI et al., 2011; LIU et al., 2018).

Sabe-se que a fermentação alcalina é um processo sinérgico, no qual a solubilização química ocorre simultaneamente como a degradação biológica dos substratos orgânicos. E este fato, influencia diretamente as concentrações de proteínas e carboidratos na fração solúvel ao longo do tempo de reação do processo fermentativo. No entanto, carboidratos e proteínas não são os únicos substratos orgânicos que compõem a DQO_S, e não necessariamente apresentam a mesma curva de solubilização (SU et al., 2013), uma vez que a essa taxa pode exceder a de degradação biológica das proteínas e carboidratos pelas bactérias acidogênicas (CHEN et al., 2004; WU et al., 2009; WANG et al., 2017).

Observa-se que nos tratamentos em que houve ajuste de pH, notoriamente ocorreu diminuição das concentrações de nitrogênio amoniacal Tabela 4. Isto pode ser atribuído a liberação de amônia decorrente do pH elevado devido a conversão do íon NH₄⁺ para forma gasosa NH₃ (LEITE et al., 2018). Os fermentadores operados em sistema aberto neste estudo podem ter permitido a saída de gás amônia do sistema, aspecto observado também por Li et al., (2017a) com um fermentador de lodo de fluxo contínuo operado em sistema aberto.

A fermentação em pH alcalino colabora, não somente na tratabilidade do lodo mas pode ser uma via exploratória de recuperação de recursos, uma vez que tanto proteínas como carboidratos são substratos importantes utilizados no processo biológico de formação de ácidos orgânicos de cadeia curta (FENG et al., 2009). Esse processo, em condição alcalina, além de favorecer solubilização do lodo, configura-se como uma estratégia já bastante estudada para inibir a metanogênese resultando no acúmulo de AGV (WANG et al., 2019).

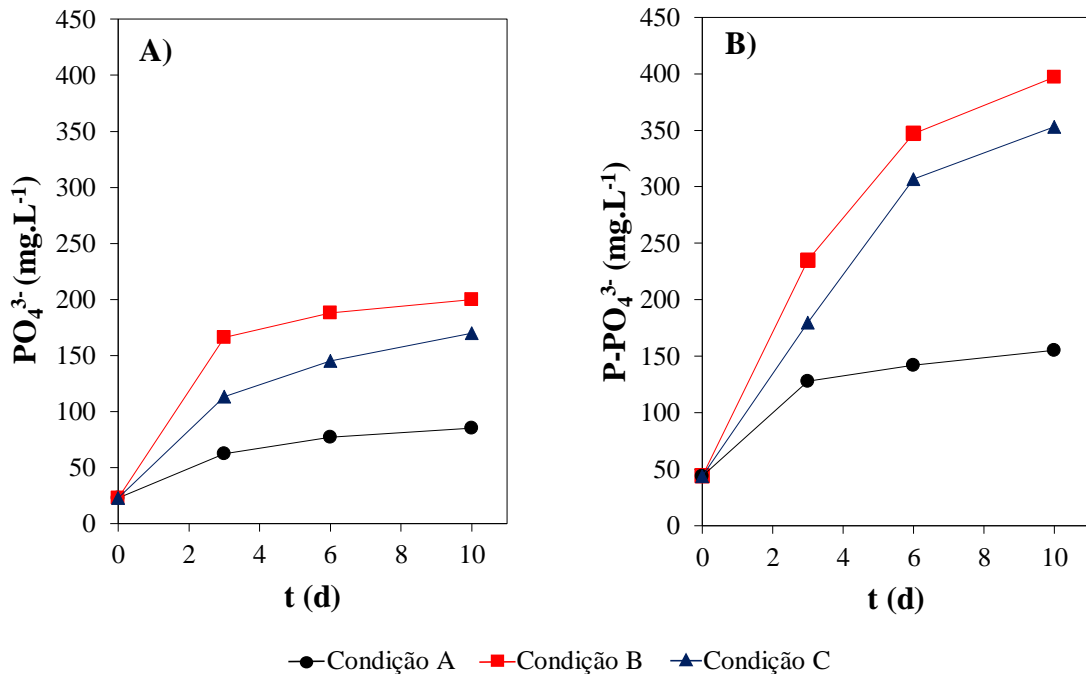
5.3. Liberação de fósforo

Com a liberação de substratos orgânicos solúveis e a degradação destes durante a fermentação em controle de pH alcalino, há perda de nitrogênio amoniacal e aumento de fosfato no sobrenadante dos lodos fermentados. A liberação de fosfato no líquido após fermentação está expresso na Figura 5A, para lodo 1 e Figura 5B, para lodo 2.

A concentração de fósforo solúvel inicial foi de $22,5 \pm 1,4$ mg PO₄³⁻.L⁻¹ no lodo 1 e $44 \pm 3,0$ mg PO₄³⁻.L⁻¹ no lodo 2. Após a fermentação, os valores finais foram 85, 200 e 170 mg PO₄³⁻.L⁻¹, nos tratamentos A, B e C, respectivamente no lodo 1. Por outro lado, 155, 397 e 383 mg PO₄³⁻.L⁻¹ respectivamente nos tratamentos A, B e C no lodo 2. A aplicação da fermentação

alcalina, nos lodos 1 e 2, não solubilizado e pré-solubilizado resultaram nos maiores aumentos de fósforo na fase líquida.

Figura 5 – Efeito da fermentação sobre a liberação de fósforo – Lodo 1 e 2



a) - Concentrações de $P-PO_4^{3-}$ - Sludge 1; b) - Concentrações de $P-PO_4^{3-}$ - Sludge 2.

O aumento de fosfato na fase líquida resulta da liberação de fósforo de células microbianas mortas ou de organismos acumuladores de fósforo na digestão anaeróbia (JU et al. 2005).

A liberação de fósforo na fase líquida em condições alcalinas também foi observada por SHI e XU (2019) quando compararam a fermentação de lodo de biofilme de sistemas aerados em diferentes valores de pH que variaram de 4 a 12 unidades de pH. Obtiveram os melhores resultados de liberação de fosfato nos valores correspondentes a pH 5 e pH 10, com 72,44 mg.L⁻¹ e 76,84 mg.L⁻¹, respectivamente na condição ácida e alcalina.

Em se tratando do pré-tratamento aplicado ao lodo, Liu et al., (2019a) investigaram a eficiência de quatro tipos diferentes: hidrólise térmica, sonicação, ajuste de pH e ozonização na liberação de fósforo do lodo aeróbio de excesso. Os resultados mostraram que o ajuste de pH dentre os métodos de pré-tratamento foi o mais eficaz na liberação de fósforo solúvel, com cerca de 34% do fósforo total em pH 12.

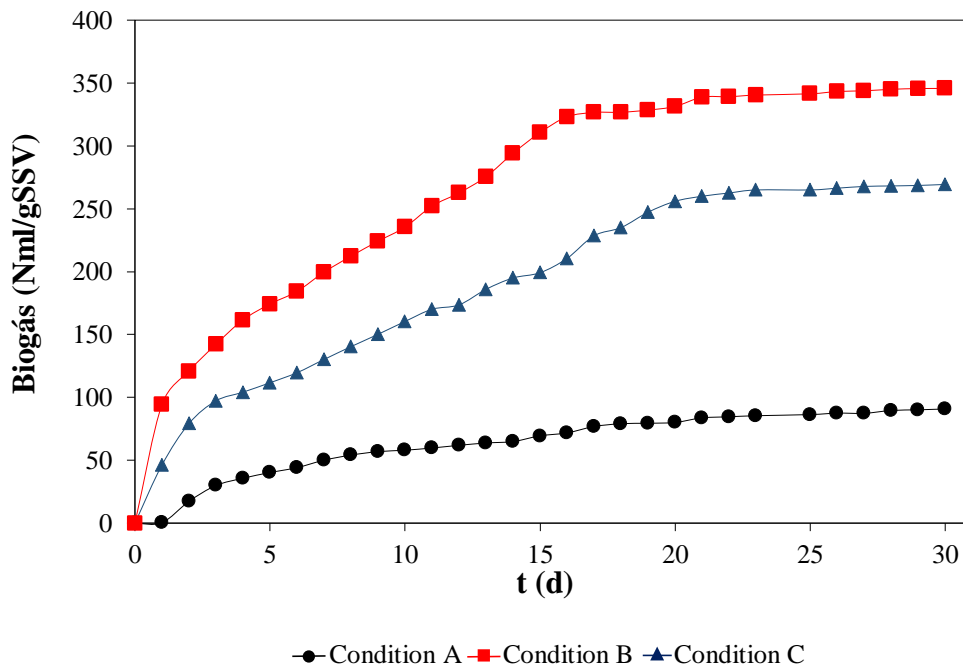
Isto, evidencia que a fermentação alcalina, bem como ela aliada a algum tipo de pré-tratamento, pode ser uma alternativa promissora para potencializar simultaneamente a

solubilização alcalina de lodo e a liberação de fósforo, sobretudo no tratamento de lodo oriundo de sistemas de remoção biológica de fósforo, que contém biomassa com organismos poli-P.

5.4. Teste de acumulação de biogás

. Os resultados apresentados neste tópico referem-se somente ao teste de acumulação de biogás do lodo 1, Figura 6. No período de 30 dias observou-se que os perfis das curvas de produção de biogás permaneceram crescentes conforme a característica biodegradável de cada substrato final após as condições de tratamento A, B e C, em que o lodo 1 foi submetido. O perfil crescente se manteve assim até chegarem a valores finais de 90.65; 345.78 e 269.4 N mL.g.SSV⁻¹, nos tratamentos A, B e C, respectivamente.

Figura 6 – Produção de Biogás nos substratos dos tratamentos A, B e C – Lodo1



É notável o aumento substancial na produção de biogás principalmente nos tratamentos B e C, em que houve fermentação alcalina, ou esta somada ao pré-solubilização alcalina em pH 12 se comparados à condição de tratamento A (controle). Os valores correspondem a 3,81 e 2,97 vezes o valor de produção de biogás do tratamento controle, respectivamente nas condições B e C. Conforme estimado pela equação 2, a composição de metano estimada no biogás gerado está em torno de 61% em ambas as amostras referentes aos tratamentos, A, B e C.

Com base no modelo modificado de Gompertz na Tabela 5 estão reunidos os principais parâmetros cinéticos do teste acumulativo de biometano. Todos os valores do coeficiente (R^2) foram maiores que 0,99 ($P < 0,001$) indicando ser apropriado o uso deste modelo para descrever os dados. Nota-se também, que os maiores valores cinéticos obtidos estão relacionados as amostras em que houve algum processo de intervenção (solubilização química + fermentação alcalina), condição B e (fermentação alcalina), condição C.

Os parâmetros obtidos com base no modelo referem-se respectivamente a produção máxima de metano (P), fase lage (λ), e taxa de produção inicial de metano (R_m). Ambos seguiram o padrão observado no teste de acumulação de biogás, em que os maiores valores de produção máxima de metano, bem como, de taxa de produção inicial de metano foram observados nas condições de tratamento, A, B e C, respectivamente em ordem crescente.

Tabela 5 – Principais parâmetros de ajuste dos dados de produção acumulativa líquida de metano.

Amostras	Modelo modificado de Gompertz			
	R^2	Coeficientes		
		P (mL CH ₄ .SSV ⁻¹)	λ (d)	R_m (mLCH ₄ /g SSV.d ⁻¹)
A	0.9951	55.3 ± 0.7	-	14.1 ± 0.6
B	0.9959	210.9 ± 1.2	0.1 ± 0.1	30.2 ± 1.2
C	0.9958	161.6 ± 0.7	0.2 ± 0.1	24.1 ± 0.7

O maior valor de produção de biogás obtido no tratamento B, potencializado pela pré-solubilização alcalina anterior a fermentação, destaca que de fato, esse procedimento melhorou os efeitos da digestão anaeróbia sobre o substrato. Entre os impactos que a condição alcalina de valores de pH elevados proporciona, está uma melhor solubilização de lodo e redução de SSV. Também foi observado por CHEN et al., (2020) aumento da produção de biogás ao utilizarem pré-tratamento térmico ($134 \pm 1^\circ\text{C}$ por 30 min) e alcalino (pH 12) conjuntamente. E ao comparar somente a aplicação do térmico em lodo aeróbio com a aplicação do termo-alcalino foi possível observar valores médios de $355,9 \pm 19,3$ e $301,2 \pm 22,6$ ml biogás.g SV⁻¹, nos tratamentos termo-alcalino e somente térmico, respectivamente.

Desse modo, entende-se que a fermentação de lodo aeróbio de excesso a pH 10 é benéfica para melhorar a produção de ácidos graxos voláteis, substrato importante na produção de metano, todavia possibilita também o aumento do conteúdo de matéria orgânica refratária como substâncias húmicas e ligninas (MA et al., 2019b). Tais substâncias, especificamente as

de material húmico, exercem papel negativo na metanização como verificado por XU et al (2020), em que conforme se aumentava o conteúdo húmico, o potencial de produção de metano, bem como a taxa de acumulação eram significativamente reduzidos de $337,7 \pm 1,5 \text{ mL CH}_4.\text{gSV}^{-1}$ para $144 \pm 1,5 \text{ mL CH}_4.\text{gSV}^{-1}$ e de $56,5 \pm 1,9 \text{ mL CH}_4.\text{gSV}.\text{d}^{-1}$ para $19,1 \pm 0,6 \text{ mL CH}_4.\text{gSV}.\text{d}^{-1}$, respectivamente.

Além disso, também foi observado por Lee et al., (2019) que a taxa de solubilização decorrente da força do pré-tratamento empregado, pode não necessariamente refletir em maior produção de biogás, pois encontraram maior rendimento de biogás em lodo pré tratado pH 10 (39,8%), superior ao pré-tratado em pH 11 (37,8%).

5.5. Balanço de massa

As condições dos tratamento B e C, para os lodo 1 e 2, apresentaram os maiores valores de solubilização de SSV, com redução de lodo e produção de DQO solúvel. Houve também liberação de fosfato na fase líquida que pode assim como nos parâmetros anteriormente citados, ser melhor observado com o balanço de massa expresso na Figura 7.

Percebe-se que a redução de SSV $\left(\frac{\text{SSV inicial} - \text{SSV final}}{\text{SSV inicial}}\right) \times 100\%$ foi de 58 e 60%, respectivamente nos lodos 1 e 2, quando submetidos ao tratamento B em que houve pré-solubilização química em pH 12 por 8 h, anterior a fermentação alcalina. No tratamento C, a redução percentual foi de 45 e 50%, respectivamente nos lodos 1 e 2. Essa constatação é uma contribuição muito importante para a área de tratamento de esgotos, já que reduz substancialmente a produção final de lodo.

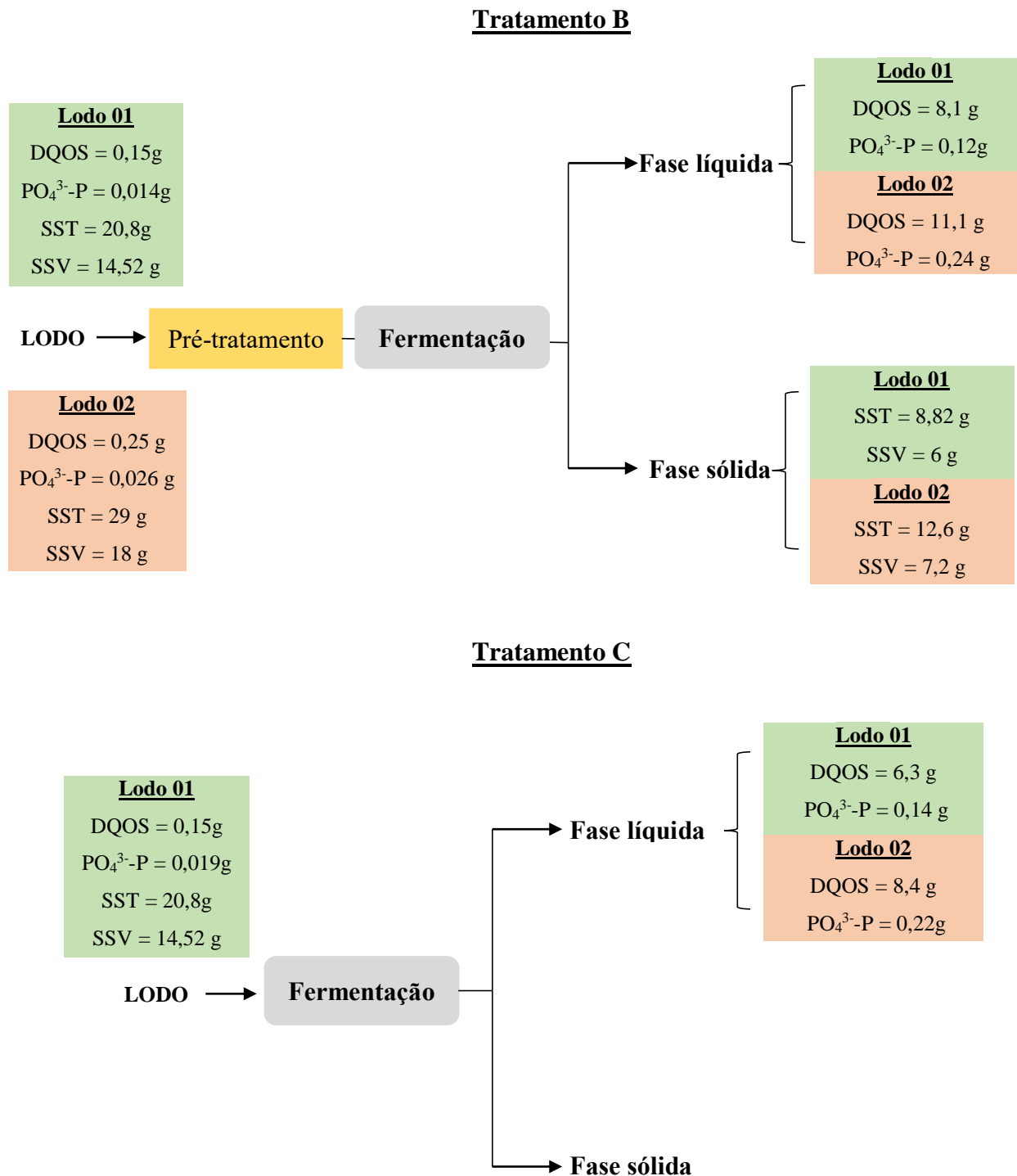
She et al., (2020) realizaram fermentação acidogênica em lodo sem adição de álcalis, com pré-tratamento de congelamento, e posterior descongelamento, e obtiveram redução de sólidos suspensos voláteis de 39,5 %, redução inferior ao observado com a fermentação alcalina aplicada neste estudo.

Foi também realizado por Li et al (2020) o pré-tratamento de lodo em pH 11 durante 1,5h com oxidação combinada de ferrato (K_2SO_4) seguida da fermentação anaeróbia sem controle de pH, e ao final obtiveram 44,2% de redução de SSV.

Quanto os valores de fósforo em termos de massa, o aumento de fósforo solúvel foi de 8,6 e 9,2 vezes o valor inicial, respectivamente nos lodos 1 e 2 no tratamento B. Enquanto que no tratamento C, o aumento foi de 7,4 e 7,7 vezes o valor inicial nos lodos 1 e 2, respectivamente. Uma maior liberação de fosfato também foi observada por Chen et al., (2021)

ao compararem o efeito de três condições diferentes de fermentação sobre lodo de esgoto: (1) sem controle de pH; (2) inicial em pH 10 e (3) controlada em pH 10 durante todo o experimento. Ao final, a liberação de fosfato na condição (3) em que o pH foi mantido em 10 unidades durante a fermentação foi superior as demais, cerca de 5,74 vezes a condição (2) e mais de 10 vezes a condição (1).

Figura 7 – Fluxo de massa total dos lodos 01 e 02 - referente aos tratamento B e C.



Lodo 02

DQOS = 0,25 g

 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P} = 0,026 \text{ g}$

SST = 29 g

SSV = 18 g

Lodo 01

SST = 11,42 g

SSV = 8 g

Lodo 02

SST = 15 g

SSV = 9 g

6. CONCLUSÃO

O efeito da solubilização alcalina foi fundamental para a liberação de recursos dos lodos, sendo observado, após a aplicação dos tratamentos nas condições B e C, substancial aumento nas concentrações de DQO solúvel, liberação de fósforo, além de significativa redução de sólidos suspensos voláteis (58 a 60%). Mais especificamente, nas condições de tratamento em que foram aplicados a fermentação de lodo pré-solubilizado (condição B) e fermentação de lodo não solubilizado previamente (condição C), maior solubilização e liberação de matéria orgânica biodegradável foi observado. O que resultou em maiores valores de produção de biogás, sendo 3,14 e 2,35 vezes superiores ao controle, respectivamente para as condições de tratamento B e C. A maior produção de biogás observada no lodo pré solubilizado é decorrente da maior biodisponibilidade de substratos orgânicos solúveis como proteínas e carboidratos.

De igual modo, nos efluentes oriundos das condições de tratamento B e C, também foram observados os maiores valores de liberação de fosfato, sendo cerca de 2 e 2,35 vezes superiores ao controle, respectivamente nas condições B e C, para o lodo 1. No lodo 2, os valores foram 2,3 e 2,6 superiores ao controle, respectivamente para as condições B e C. Além disso, houve diminuição das concentrações de nitrogênio amoniacal em todas as condições de tratamento em que foi empregada a fermentação alcalina. Atribuiu-se esta diminuição a elevação do pH com volatilização de amônia, já que a operação foi realizada em sistema aberto.

Todas essas evidencias permitem concluir que aplicar fermentação alcalina em lodo aeróbio de excesso é uma via potencial para recuperação de recursos como fósforo, água e substratos orgânicos solúveis biodegradáveis. E desse modo, também possibilitar maior aproveitamento na geração de biogás.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, T.L.Q. Automação de Biorreatores de Membrana utilizando a plataforma arduino. 95f Dissertação Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, Campina Grande, 2017.
- ANGENENT, L. T., KARIM, K., AL-DAHAN, M. H., WRENN, B. A. DOMÍGUEZ-ESPINOSA, R. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. **Trends in Biotechnology**, v.22, n. 9, p.477–485.2004.
- ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. Sludge treatment and disposal. 1. ed. Londres: IWA Publishing, v. 6, p. 244, 2007.
- APHA-American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**: 22 ed. Washington, 2012.
- APPELS L, BAEYENS J, DEGREVE J, DEWIL R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress Energy Combustion Science**. v. 34, n.6, p.75-81., 2008.
- BOLOGNESI, S., BERNARDI, G., CALLEGARI, A., DONDI, D., CAPODAGLIO, A.G., 2019. Biochar production from sewage sludge and microalgae mixtures: properties, sustainability and possible role in circular economy. **Biomass Convers. Biorefin.** p. 1-11. 2019.
- CAO, S.; WANG, S.; PENG, Y.; WU, C.; DU, R.; GONG, L.; MA, B. Achieving partial denitrification with sludge fermentation liquid as carbon source: The effect of seeding sludge. **Bioresource Technology**, v. 149, p. 570-574. 2013.
- CAO, KEFAN; ZHI, RAN; ZHANG, GUANGMING. Photosynthetic bacteria wastewater treatment with the production of value-added products: A review. **Bioresource Technology**, v. 299, p.1-10.2020.
- CHEN, Y., RANDALL, A. A., MCCUE, T. The efficiency of enhanced biological phosphorus removal from real wastewater affected by different ratios of acetic to propionic acid. **Water Research**, v 38. n.1, p. 27–36.2004.
- CHEN, Y.; JIANG, S.; YUAN, H.; ZHOU, Q.; GU, G. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs. **Water Research**, v.41, n.3, p.683–689. 2007.
- CHEN, Y., JIANG, X., XIAO, K., SHEN, N., ZENG, R. J. ZHOU, Y. Enhanced volatile fatty acids (VFAs) production in a thermophilic fermenter with stepwise pH increase – Investigation on dissolved organic matter transformation and microbial community shift. **Water Research**, v.112, p.261–268. 2017.
- CHEN, H., YI, H., LI, H., GUO, X., XIAO, B. Effects of thermal and thermal-alkaline pretreatments on continuous anaerobic sludge digestion: Performance, energy balance and, enhancement mechanism. **Renewable Energy**, v. 147, p. 2409–2416.2020.

CHEN, Y., RUHYADI, R., HUANG, J., YAN, W., WANG, G., SHEN, N. HANGGORO, W. A novel strategy for improving volatile fatty acid purity, phosphorus removal efficiency, and fermented sludge dewaterability during waste activated sludge fermentation. **Waste Management**, v.119, p.195–201.2021.

CHEAH, Y.-K., VIDAL-ANTICH, C., DOSTA, J., MATA-ÁLVAREZ, J. Volatile fatty acid production from mesophilic acidogenic fermentation of organic fraction of municipal solid waste and food waste under acidic and alkaline pH. **Environmental Science and Pollution**. 2019.

ELBESHISHY; E.; NAKHLA, G. Batch anaerobic co-digestion of proteins and carbohydrates. **Bioresource Technology**. v.116, p. 170–178.2012.

FANG, WEI; ZHANG, PANYUE; ZHANG, GUANGMING; JIN, SHUGUANG; LI, DONGYI; ZHANG, MEIXIA; XU, XIANGZHE . Effect of alkaline addition on anaerobic sludge digestion with combined pretreatment of alkaline and high pressure homogenization. **Bioresource Technology**, v.168, p.167–172.2014.

FANG, W., ZHANG, X., ZHANG, P., WAN, J., GUO, H., GHASIMI, D. S. M. ZHANG, T. Overview of key operation factors and strategies for improving fermentative volatile fatty acid production and product regulation from sewage sludge. **Journal of Environmental Sciences**. 2019.

FENG, L.Y., CHEN, Y.G., ZHENG, X. Enhancement of waste activated sludge protein conversion and volatile fatty acids accumulation during waste activated sludge anaerobic fermentation by carbohydrate substrate addition: the effect of pH. **Environmental Science Technology**. v. 43, p. 4373–4380, 2009.

FIJALKOWSKI, K., RORAT, A., GROBELAK, A., KACPRZAK, M.J. The presence of contaminations in sewage sludge and the current situation. **Journal of Environmental Management**. v.203, p. 1-11.2017

GIEVERS, F., LOEWEN, A., NELLES, M. Hydrothermal Carbonization (HTC) of Sewage Sludge: GHG Emissions of Various Hydrochar Applications. *Progress in Life Cycle Assessment*, p.59–68.2018.

GURJE, W.; ZEHNDER, A.J.B. Conversion processes in anaerobic digestion. **Water Science and Technology**, v.15, p. 127-167,1983.

GRACIA. J.; MOSQUERA. J.; MONTENEGRO. C.; ACEVEDO, P.; CABEZA. I. Volatile Fatty Acids Production from Fermentation of Waste Activated Sludge. **Chemical Engineering Transactions**. v.79, p. 217-222. 2020.

GONZALEZ, A.; HENDRIKS, A. T. W. M.; VAN LIER, J. B.; DE KREUK, M. Pretreatment to enhance the biodegradability of waste activated sludge: elucidating the rate limiting step. **Biotechnology Advances**. v. 36, p. 1434-1469, 2018.

GHERGHEL, A., TEODOSIU, C. DE GISI, S. A review on wastewater sludge valorisation and its challenges in the context of circular economy. **Journal of Cleaner Production**. 2019.

GUERRA-RODRÍGUEZ, SONIA; OULEGO, PAULA; RODRÍGUEZ, ENCARNACIÓN; SINGH, DEVENDRA NARAIN; RODRÍGUEZ-CHUECA, JORGE. Towards the Implementation of Circular Economy in the Wastewater Sector: Challenges and Opportunities. **Water**, v.12, n.5. p. 1-57, 2020.

HUANG, X., DONG, W., WANG, H., FENG, Y., 2018. Role of acid/alkali-treatment in primary sludge anaerobic fermentation: insights into microbial community structure, functional shifts and metabolic output by high-throughput sequencing. **Bioresourcetechnology**, v. 249, p. 943–952. 2018.

JIMOH., T. A.; COWAN., A. K.; Extracellular polymeric substance production in high rate algal oxidation ponds. **Water Science and Technology**, v. 76, n.10, p. 2647–2654. 2017.

KACPRZAK, M.; NECZAJ, E.; FIJAŁKOWSKI, K.; GROBELAK, A.; GROSSER, A.; WORWAG, M.; RORAT, A.; BRATTEBO, H.; ALMÅS, A.; SINGH, B. R. Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. **Environmental Research**, v.156, p.39–46. 2017.

KROISS, H. What is the potential for utilizing the resources in sludge? *Water Sci. Technol.* v. 49, p. 1–10, 2004.

JU, L.K., SHAH, H.K., PORTEOUS, J. Phosphorus release in aerobic sludge digestion. **Water Environmental Res** v.77, p.553–559. 2005.

HENRIQUE, I.N.; SOUSA, J.T.; CEBALLOS, B. S.O.; BRASIL, D.P.; Remoção Biológica de fósforo em reatores em bateladas sequenciais com diferentes tempos de retenção de sólidos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.2, n.2, p.197-204.2010.

LATIF, M. A., MEHTA, C. M.; BATSTONE, D. J. Influence of low pH on continuous anaerobic digestion of waste activated sludge. **Water Research**, v. 113, p. 42–49.2017.

LEITE, V. D.; PAREDES, J. M. R.; SOUSA, T. A. T.; LOPES, W. S.; SOUSA, J.T. Ammoniacal Nitrogen Stripping From Landfill Leachate at Open Horizontal Flow Reactors. **Water Environment Research**. v. 90, p. 387-394, 2018.

LEE, M.-K., YUN, Y.-M. KIM, D.-H. Enhanced economic feasibility of excess sludge treatment: acid fermentation with biogas production. *BMC Energy*, v.1.n.1. p. 1-10..2019.

LENG, L., YANG, P., SINGH, S., ZHUANG, H., XU, L., CHEN, W.-H., LEE, P.-H. A review on the bioenergetics of anaerobic microbial metabolism close to the thermodynamic limits and its implications for digestion applications. **Bioresourcetechnology**, v. 247, p.1095–1106. 2018.

LI X, CHEN H, HU LF, YU L, CHEN YG, GU GW, Pilot-scale waste activated sludge alkaline fermentation, fermentation liquid separation, and application of fermentation liquid to improve biological nutrient removal. **Environmental Science Technology**, v. 45, p.1834–1839. 2011.

LI, H., LI, C., LIU, W.; ZOU, S. Optimized alkaline pretreatment of sludge before anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 123, p. 189–194.2012.

LI, X.-L., ZHANG, L., LI, B.-K., WU, C.-Y.; PENG, Y.-Z. Alkaline fermentation and elutriation of waste activated sludge for short chain fatty acids abstraction. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v.93 n.1, p. 138–145.2017a.

LI, X., PENG, Y., LI, B., WU, C., ZHANG, L.; ZHAO, Y. Effects of alkali types on waste activated sludge (WAS) fermentation and microbial communities. **Chemosphere**, v. 186, p. 864–872. 2017b.

LI, X., YUAN, Y., HUANG, Y., GUO, C., JIN, R., LIU, T., MA, J. Transformation and migration of phosphorus in excess sludge reduction pretreatment by alkaline ferrate oxidation combined with anaerobic digestion. **Journal of Environmental**. v. 92, p. 224-234, 2020.

LIN, L., LI, R., LI, Y., XU, J., LI, X. Recovery of organic carbon and phosphorus from wastewater by Fe-enhanced primary sedimentation and sludge fermentation. **Process Biochemistry**, v.54, p.135–139.2017.

LIU, H., XIAO, H., YIN, B., ZU, Y., LIU, H., FU, B.; MA, H. Enhanced volatile fatty acid production by a modified biological pretreatment in anaerobic fermentation of waste activated sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 194–201.2016b.

LIU, F., TIAN, Y., DING, Y., LI, Z. The use of fermentation liquid of wastewater primary sedimentation sludge as supplemental carbon source for denitrification based on enhanced anaerobic fermentation. **Bioresource Technology**, v.219, p.6–13.2016a.

LIU, H., HAN, P., LIU, H., ZHOU, G., FU, B., ZHENG, Z. . Full-scale production of VFAs from sewage sludge by anaerobic alkaline fermentation to improve biological nutrients removal in domestic wastewater. **Bioresource Technology**, v. 260, p.105–114.2018b.

LIU, J., DENG, S., QIU, B., SHANG, Y., TIAN, J., BASHIR, A., CHENG, X. Comparison of pretreatment methods for phosphorus release from waste activated sludge. **Chemical Engineering Journal**.v. 368, p. 754-763. 2019a.

LIU, S., YANG, X., YAO, X. Effects of pH on the biodegradation characteristics of thermophilic micro-aerobic digestion for sludge stabilization. **RSC Advances**, v. 9, n. 15, p. 8379–8388. 2019b.

LIU, J. S.-C., MADSEN, E. L. Microbial Ecological Processes: Aerobic/Anaerobic. *Encyclopedia of Ecology*, p. 2348–2357.2008.

LOWRY, O.H., ROSEBROUGH, N.J., FARR, A.L., RANDALL, R.J. Protein measurement 6 with the Folin phenol reagent. **J. Biological Chemistry** 193, 165–175.1951.

MA, H., CHEN, X., LIU, H., LIU, H.; FU, B. Improved volatile fatty acids anaerobic production from waste activated sludge by pH regulation: Alkaline or neutral pH? **Waste Management**, v.48, p.397–403. 2016.

MA, S., HU, H., WANG, J., LIAO, K., MA, H. REN, H. The characterization of dissolved organic matter in alkaline fermentation of sewage sludge with different pH for volatile fatty acids production. **Water Research**, v. 164.114924.2019b.

MA, X., YE, J., JIANG, L., SHENG, L., LIU, J., LI, Y.-Y., & XU, Z. P. Alkaline fermentation of waste activated sludge with calcium hydroxide to improve short-chain fatty acids production and extraction efficiency via layered double hydroxides. **Bioresource Technology**, v. 279, p. 117–123.2019a.

MASPOLIM, Y., ZHOU, Y., GUO, C., XIAO, K.; NG, W. J. The effect of pH on solubilization of organic matter and microbial community structures in sludge fermentation. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 289–298. 2015.

MACARTHUR, E. Towards the circular economy: Economic and business rationale for an accelerated transition. 2013.

METCALF e EDDY. Inc. **Wasterwater Engineering treatment Disposal Reuse**. 4. Ed. New York, McGraw – Hill Book, 1815p. 2003.

MORGAN-SAGASTUME, F., PRATT, S., KARLSSON, A., CIRNE, D., LANT, P. WERKER, A. Production of volatile fatty acids by fermentation of waste activated sludge pre-treated in full-scale thermal hydrolysis plants. **Bioresource Technology**, v.102, n.3, p.3089–3097.2011.

MORETTO, G., VALENTINO, F., PAVAN, P., MAJONE, M., BOLZONELLA, D. Optimization of urban waste fermentation for volatile fatty acids production. **Waste Management**, v.92, p.21–29. 2019.

MOYA, B.; SAKRABANI, R.; PARKER, A. Realizing the Circular Economy for Sanitation: Assessing Enabling Conditions and Barriers to the Commercialization of Human Excreta Derived Fertilizer in Haiti and Kenya. **Sustainability**, v.11, 3154. 2019.

NECZAJ, E.; GROSSER, A. Circular Economy in Wastewater Treatment Plant–Challenges and Barriers. **Proceedings**, v.2,n.11, p. 614–620. 2018.

NEUMANN P, PESANTE S, VENEGAS M, VIDAL G. Developments in pre-treatment methods to improve anaerobic digestion of sewage sludge. Rev **Environmental Science Biotechnology** V.15, n.2, p. 173-211.2016.

PING, Q.; LU, X.; LI, Y.; MANNINA, G. Effect of complexing agents on phosphorus release from chemical-enhanced phosphorus removal sludge during anaerobic fermentation. **Bioresource Technology**. v. 301. 2020.

PROSAB. **Digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás**. Rio de janeiro: ABES.2003. p. 210.

ROCKSTRÖM, J., STEFFEN, W., NOONE, K., PERSSON, A., CHAPIN, F.S., LAMBIN, E.F., LENTON, T.M., SCHEFFER, M., FOLKE, C., SCHELLNHUBER, H.J., NYKVIST, B., DE WIT, C.A., HUGHES, T., VAN DER LEUW, S., RODHE, H., SÖRLIN, S., SNYDER, P.K., COSTANZA, R., SVEDIN, U., FALKENMARK, M., KARLBERG, L.,

CORELL, R.W., FABRY, V.J., HANSEN, J., WALKER, B., LIVERMAN, D., RICHARDSON, K., CRUTZEN, P., FOLEY, J.A. A safe operating space for humanity. **Nature**, n.461, p. 472 - 475. 2009.

RUFFINO, B.; CAMPO, G.; CERUTTI, A.; ZANETTI, M.; LORENZI, E.; SCIBILIA, G.; GENON, G. Preliminary technical and economic analysis of alkali and low temperature thermo-alkali pretreatments for the anaerobic digestion of waste activated sludge. **Waste Biomass Valorization** v. 7, p. 667–675, 2016.

SANTOS, E.V.M. Estratégias para predominância de organismos acumuladores de fósforo em sistemas de lodo ativado e respirométricas aplicada à biodesfosfatação. 268f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual da Paraíba-UEPB, Campina Grande, 2014.

SHE, Y., HONG, J., ZHANG, Q., CHEN, B.-Y., WEI, W., XIN, X. Revealing microbial mechanism associated with volatile fatty acids production in anaerobic acidogenesis of waste activated sludge enhanced by freezing/thawing pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 302, p. 122-869. 2020.

SHEN, YANWEN; LINVILLE, JESSICA L.; URGUN-DEMIRTAS, MELTEM; MINTZ, MARIANNE M.; SNYDER, SETH W. An overview of biogas production and utilization at full-scale wastewater treatment plants (WWTPs) in the United States: Challenges and opportunities towards energy-neutral WWTPs. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.50, p.346–362. 2015.

SIEGRIST, H., SALZGEBER, D., EUGSTER, J., JOSS, A. Anammox brings WWTP closer to energy autarky due to increased biogas production and reduced aeration energy for N-removal. **Water Science Technology**. v.22, p.261-279. 2008.

SIEBIELSKA, I. Comparison of changes in selected polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations during the composting and anaerobic digestion processes of municipal waste and sewage sludge mixtures. **Water Science Technology**. v.70, p.1617–1624. 2014.

STUCKEY, D. C.; MCCARTY, P. L. The effect of thermal pretreatment on the anaerobic biodegradability and toxicity of waste activated sludge. **Water Research**. v. 18, p. 1343–1353, 1984.

SU, G., HUO, M., YUAN, Z., WANG, S.; PENG, Y. Hydrolysis, acidification and dewaterability of waste activated sludge under alkaline conditions: Combined effects of NaOH and Ca (OH) 2. **Bioresource Technology**, v.136, p. 237–243. 2013.

SUN, J.; GUO, L.; LI, Q.; ZHAO, Y.; GAO, M.; SHE, Z.; WANG, G. Structural and functional properties of organic matters in extracellular polymeric substances (EPS) and dissolved organic matters (DOM) after heat pretreatment with waste sludge. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 614–623. 2016.

TANG, Y.; DAI, X.; DONG, B.; GUO, Y. DAI, L. Humification in extracellular polymeric substances (EPS) dominates methane release and EPS reconstruction during the sludge stabilization of high-solid anaerobic digestion. **Water Research**, v.175, 115686. 2020.

TOBIN, T., GUSTAFSON, R., BURR, R., GOUGH, H. L. Integration of wastewater treatment into process design of lignocellulosic biorefineries for improved economic viability. **Biotechnology for Biofuels**, v.13, n.1.2020.

VAN HAANDEL, A.C., ALEM SOBRINHO, P. Produção, composição e constituição do lodo. In: *Biossólidos - Alternativas de uso de resíduos do saneamento*. Rio de Janeiro, ABES, 2006, p. 417, 2006.

VAN HAANDEL, A.C. & VAN DER LUBBE, J. *Handbook biological wastewater treatment: design and optimization of activate sludge systems*. London: **IWA Publishing**.2012.

WAINAINA, S., LUKITAWESA, KUMAR AWASTHI, M., TAHERZADEH, M. J. Bioengineering of anaerobic digestion for volatile fatty acids, hydrogen or methane production: A critical review. *Bioengineered*.2019.

WANG, J., LIU, H., FU, B., XU, K. CHEN, J. Trophic link between syntrophic acetogens and homoacetogens during the anaerobic acidogenic fermentation of sewage sludge. **Biochemical Engineering Journal**, v.70, p.1–8. 2013.

WANG, R., LI, Y., CHEN, W., ZOU, J. CHEN, Y. Phosphate release involving PAOs activity during anaerobic fermentation of EBPR sludge and the extension of ADM1. **Chemical Engineering Journal**, n. 287, p. 436–447.2016.

WANG, D., LIU, Y., NGO, H. H., ZHANG, C., YANG, Q., PENG, L., NI, B.-J. Approach of describing dynamic production of volatile fatty acids from sludge alkaline fermentation. **Bioresource Technology**, v.238, p. 343–351.2017.

WESTLEY, F., OLSSON, P., FOLKE, C., HOMER-DIXON, T., VREDENBURG, H., LOORBACH, D., THOMPSON, J., NILSSON, M., LAMBIN, E., SENDZIMIR, J., BANERJEE, B., GALAZ, V., VAN DER LEEUW, S. Tipping toward sustainability: Emerging pathways of transformation. **Ambio**, v.40, p.762–780.2011.

WINGENDER, J., NEU, T.R., FLEMMING, H.C. *Microbial Extracellular Polymeric Substances: Characterisation, Structure and Function*. Springer, Berlin.1999.

WONGLERTARAK, W.; WICHITSATHIAN, W. Alkaline Pretreatment of waste activated sludge in anaerobic digestion. **Journal of Clean Energy Technologies**. v. 2, n.1, p.118-121.2014.

WU, H.; YANG, D.; ZHOU, Q., AND SONG, Z. The effect of pH on anaerobic fermentation of primary sludge at room temperature. **Journal of Hazardous Materials**. v.172, p.196-201. 2009.

YAN, Y., FENG, L., ZHANG, C., WISNIEWSKI, C.; ZHOU, Q. Ultrasonic enhancement of waste activated sludge hydrolysis and volatile fatty acids accumulation at pH 10.0. **Water Research**, v. 44 n. 11, p. 3329–3336. 2010.

YE, M., LUO, J., ZHANG, S., YANG, H., LI, Y.-Y.; LIU, J. In-situ ammonia stripping with alkaline fermentation of waste activated sludge to improve short-chain fatty acids production and carbon source availability. **Bioresource Technology**, v. 301, p. 122782. 2020.

YUAN, H.; CHEN, Y.; ZHANG, H.; JIANG, S.; ZHOU, Q.; GU, G. Improved Bioproduction of Short-Chain Fatty Acids (SCFAs) from Excess Sludge under Alkaline Conditions. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n.6, p. 2025–2029. 2006.

YUAN, Y., HU, X., CHEN, H., ZHOU, Y., ZHOU, Y.; WANG, D. Advances in enhanced volatile fatty acid production from anaerobic fermentation of waste activated sludge. **Science of The Total Environment**, v. 694, p. 133741.2019.

XIAO, B., LIU, C., LIU, J., GUO, X. Evaluation of the microbial cell structure damages in alkaline pretreatment of waste activated sludge. **Bioresource Technology**, v.196, p. 109–115. 2015.

XU, D., ZHONG, C., YIN, K., PENG, S., ZHU, T.; CHENG, G. Alkaline solubilization of excess mixed sludge and the recovery of released phosphorus as magnesium ammonium phosphate. **Bioresource Technology**, v. 249, p. 783–790.2018.

XU, YING; LU, YIQING; ZHENG, LINKE; WANG, ZHIWEI; DAI, XIAOHU. Effects of humic matter on the anaerobic digestion of sewage sludge: New insights from sludge structure. **Chemosphere**, v.243, 2020.

ZHAO, J., WANG, D., LIU, Y., NGO, H. H., GUO, W., YANG, Q. LI, X. Novel stepwise pH control strategy to improve short chain fatty acid production from sludge anaerobic fermentation. **Bioresource Technology**, v.249, p. 431–438.2018.

ZHANG, Q.G., HU, J.J., LEE, D.J. Aerobic granular processes: Current research trends. *Bioresour. Technol.* v.210, p.74-80.2016.

ZHOUYING, J.; CHEN, Y. Using Sludge Fermentation liquid to improve wastewater short-cut nitrification-denitrification and denitrifying phosphorus removal via nitrite. **Environmental Science Technology**, v.44, p.8957-8963. 2010.